

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Emmanuelle PERRICONE

Thèse dirigée par **Fannie ALLOIN** et
codirigée par **Jean-Claude LEPRETRE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP 2 (Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés,
Production)**

Mise au point d'électrolytes innovants et performants pour supercondensateurs

Thèse soutenue publiquement le **07 juillet 2011**,
devant le jury composé de :

M. François BEGUIN

Professeur à l'Université d'Orléans

Président

M. Daniel LEMORDANT

Professeur à l'Université François Rabelais, Tours

Rapporteur

M. Patrice SIMON

Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Rapporteur

M. Philippe AZAIS

Docteur à Batscap, Quimper

Examineur

Mme Fannie ALLOIN

Chargé de Recherche au CNRS, UMR 5279

Directeur de thèse

M. Jean-Claude LEPRETRE

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Co-directeur de thèse



Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse : le professeur François Béguin pour avoir présidé mon jury de thèse, les professeurs Daniel Lemordant et Patrice Simon pour avoir accepté d'en être les rapporteurs, et Philippe Azais qui a apporté son expertise en tant qu'examineur.

Je voudrais exprimer mes respectueux remerciements à Fannie Alloin et Jean-Claude Leprêtre pour avoir accepté de diriger et corriger ma thèse. Deux personnalités différentes mais complémentaires, leur soutien a largement contribué à la qualité de ce travail.

Je remercie Fannie pour ses conseils avisés, sa patience et le temps passé à relire ce mémoire. Ce fut très enrichissant de travailler avec quelqu'un d'aussi rigoureux.

Je remercie Jean-Claude pour sa grande disponibilité et sa pédagogie légendaire. On n'avait plus vu autant de classe depuis la disparition de Georges Abitbol.

Je salue tous les chercheurs, personnels techniques et administratifs du LEPMI, de l'école doctorale, du collège doctoral et de Grenoble INP pour la chaleur de leur accueil. Votre soutien et vos conseils m'ont été précieux tout au long de cette thèse.

Je souhaite n'oublier personne, c'est pourquoi j'adresse un merci général à toute l'équipe ELSA. Merci pour l'ambiance, les bons conseils et pour tous les services qui m'ont été rendus.

Un clin d'œil bien appuyé à Dana Krejcirova, Lauréline Crepel et Thibault Godet, avec qui j'ai partagé le bureau (et aussi de bons souvenirs).

Je salue également tous mes camarades de thèse, les anciens comme les nouveaux.

Je tiens à saluer la sympathique équipe d'enseignants de Phelma : Alain Denoyelle, Richard Bressoux, Nicolas Sergent, Sandrine Brice-Profeta, Muriel Merenda et Karine Guilly. J'ai vraiment apprécié de travailler avec vous et cela a été une bouffée d'oxygène durant ma thèse.

Pendant mes trois ans et quatre mois sur le campus, j'ai rencontré des gens que j'apprécie réellement et j'espère continuer à avoir de vos nouvelles.

Je dis un grand merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenu pendant tout le déroulement de ma thèse et qui ont participé à mon équilibre.

Enfin, je finirais par remercier mon coloc' Nico, qui a été, lors de la rédaction de ce manuscrit, mon Robin, mon Milou, ma Joséphine,... et que j'ai entraîné bien malgré lui dans la spirale du stress. Ton amitié m'est précieuse.

Un vrai cuisinier ne craint pas le chaud !

Marie-Louise Ribes

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I GENERALITES SUR LES SUPERCONDENSATEURS.....	5
I.1. LES DIFFERENTS SYSTEMES DE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE	5
<i>I.1.1. Les accumulateurs.....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.2. Les piles à combustible.....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.3. Les condensateurs.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.4. Les supercondensateurs.....</i>	<i>9</i>
<i>I.1.5. Comparaisons des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.....</i>	<i>9</i>
I.2. LES SUPERCONDENSATEURS	11
<i>I.2.1. Différents types de supercondensateurs</i>	<i>11</i>
I.2.1.1. Les supercondensateurs capacitifs	11
I.2.1.2. Les supercondensateurs pseudocapacitifs	11
I.2.1.3. Les supercondensateurs hybrides	12
<i>I.2.2. Principe de fonctionnement</i>	<i>13</i>
<i>I.2.3. Grandeurs caractéristiques.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2.4. Les constituants d'un supercondensateur</i>	<i>15</i>
I.2.4.1. Les électrodes	15
I.2.4.1.a. Le collecteur de courant.....	16
I.2.4.1.b. La matière active.....	16
I.2.4.1.c. Les autres composés	18
I.2.4.2. Le séparateur	18
I.2.4.3. Les électrolytes	19
I.2.4.3.a. Les électrolytes aqueux	20
I.2.4.3.b. Les liquides ioniques.....	21
I.2.4.3.c. Les électrolytes organiques.....	21
I.3. ETAT DE L'ART DES ELECTROLYTES ORGANIQUES.....	22
<i>I.3.1. Sels utilisés pour les électrolytes des supercondensateurs EDLC.....</i>	<i>22</i>

1.3.2.	<i>Solvants utilisés pour les électrolytes des supercondensateurs EDLC</i>	26
1.3.3.	<i>Interactions solvant / soluté</i>	31
1.3.3.1.	Nature et force des interactions soluté / solvant	31
1.3.3.2.	Approche de Gutmann	32
1.3.3.3.	Solvants et conductivité.....	33
CHAPITRE II	SELECTION DES SOLVANTS	37
II.1.	CAHIER DES CHARGES	38
II.1.1.	<i>Objectifs à atteindre</i>	38
II.1.2.	<i>Stratégie utilisée</i>	39
II.1.2.1.	Relations groupement fonctionnel / propriétés fonctionnelles de l'électrolyte	39
II.1.2.2.	Electrolytes de référence.....	41
II.2.	INVESTIGATIONS ELECTROCHIMIQUES : ETUDE DU DOMAINE DE STABILITE ELECTROCHIMIQUE	43
II.2.1.	<i>Sel</i>	43
II.2.2.	<i>Etude de la stabilité électrochimique des solvants</i>	45
II.2.2.1.	Les solvants à fonction nitrile	45
II.2.2.2.	Les solvants azotés : amides et urées	47
II.2.2.2.a.	Etudes des fonctions amides	48
II.2.2.2.b.	Etude de la fonction urée	50
II.2.2.2.c.	Etude de la fonction sulfone	50
II.2.2.3.	Les solvants à base de fonctions ester et carbonate	52
II.2.2.4.	Effets des groupements fonctionnels additionnels	55
II.2.2.4.a.	Intégration d'une fonction nitrile	55
II.2.2.4.a.1.	Intégration d'une fonction nitrile sur un solvant à base de carbonate.....	55
II.2.2.4.a.2.	Intégration d'une fonction nitrile sur un solvant à fonction ester	57
II.2.2.4.b.	Intégration d'un halogène.....	58
II.2.2.4.b.1.	Fluorure	59
II.2.2.4.b.2.	Chlorure	60
II.2.2.4.c.	Intégration d'une fonction méthoxy (O-CH ₃)	61
II.2.2.4.c.1.	Intégration d'une fonction méthoxy sur un nitrile	62
II.2.2.4.c.2.	Intégration d'une fonction méthoxy sur un ester	63
II.2.2.4.d.	Intégration d'une fonction alkyle (-CH ₂)	65
II.3.	CONCLUSION	66
CHAPITRE III	ETUDES ELECTROCHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES ELECTROLYTES 69	
III.1.	MESURE DE CONDUCTIVITE IONIQUE	69
III.1.1.	<i>Notion de théorie</i>	69
III.1.1.1.	Principe et définition [96-98].....	69
III.1.1.1.a.	Flux de matière et équation de Nernst-Planck	69
III.1.1.1.b.	Conductivité ionique et nombre de transport	71
III.1.1.2.	Influence de la température.....	72
III.1.1.2.a.	Comportement d'Arrhénius	72
III.1.1.2.b.	Comportement de type volume libre (ou VTF)	73
III.1.2.	<i>Conductivités des électrolytes constitués d'un seul solvant</i>	75

III.1.3.	Conductivités des électrolytes à base de mélanges binaires de solvants et de TEABF ₄	
1 M		81
III.1.3.1.	Mélanges à base de carbonate d'éthylène, EC	82
III.1.3.2.	Mélanges à base de sulfolane, S	89
III.1.3.3.	Influence de la température sur les conductivités	90
III.1.3.4.	Coefficient de diffusion	90
III.1.4.	Influence de la nature du sel sur la conductivité	92
III.1.4.1.	Mesure de conductivité des électrolytes constitués d'un seul solvant (monosolvant)	93
III.1.4.2.	Etude du comportement des électrolytes aux basses températures par DSC	95
III.1.4.3.	Conductivité des électrolytes à base de mélanges binaires de solvants	97
III.1.4.3.a.	Mélanges à base de carbonate d'éthylène, EC	97
III.1.4.3.b.	Mélanges à base de γ -valérolactone, GV	100
III.1.4.3.c.	Mélanges à base de sulfolane, S	102
III.1.4.3.d.	Conclusion	104
III.1.4.3.e.	Influence de la température sur la conductivité	105
III.1.4.4.	Concentration du sel	106
III.2.	ESTIMATION DU POINT ECLAIR PAR DES MESURES DSC	107
III.2.1.	Influence du sel sur les mélanges sel / solvant	108
III.2.2.	Influence du co-solvant sur les mélanges solvant / solvant	110
III.2.3.	Influence du sel sur les mélanges sel / solvant A / solvant B	116
III.3.	CONCLUSION	117
CHAPITRE IV	ETUDES DES ELECTROLYTES A BASE DE MELANGE MP / EC	121
IV.1.	ETUDE DES MELANGES DE SOLVANTS MP / EC	122
IV.1.1.	Viscosité	122
IV.1.1.1.	Viscosité d'excès	123
IV.1.1.2.	Influence de la température sur la viscosité	125
IV.1.2.	Spectroscopie Raman	126
IV.2.	ELECTROLYTES AVEC MP / EC ET TEABF ₄	129
IV.2.1.	DSC	129
IV.2.2.	La conductivité	129
IV.2.3.	La viscosité	132
IV.2.3.1.	Viscosité d'excès	134
IV.2.3.2.	Influence de la température sur la viscosité	137
IV.2.4.	Spectroscopie Raman	141
IV.2.4.1.	Etude des ions BF ₄ ⁻ dans différents milieux électrolytiques	141
IV.2.4.2.	Bandes vibrationnelles associées au solvant	142
IV.3.	ELECTROLYTES AVEC MP / EC ET SBPBF ₄	144
IV.3.1.	Mesure de conductivité	145
IV.3.2.	La viscosité	147
IV.4.	CONCLUSION	150

CHAPITRE V TECHNIQUES EXPERIMENTALES 153

V.1.	PREPARATION DES ELECTROLYTES.....	153
V.1.1.	<i>Choix des produits</i>	153
V.1.1.1.	Sels	153
V.1.1.2.	Solvants commerciaux	154
V.1.1.3.	Synthèse de l'acétonitrile méthyle carbonate.....	155
V.1.2.	<i>Techniques de purification</i>	156
V.1.2.1.	Sels	156
V.1.2.1.a.	Recristallisation.....	156
V.1.2.1.b.	Lyophilisation	157
V.1.2.2.	Solvants.....	158
V.1.2.2.a.	Distillation	158
V.1.2.2.b.	Sublimation	159
V.1.3.	<i>Fabrication des électrolytes</i>	160
V.1.4.	<i>Titration Karl Fisher</i>	161
V.2.	ANALYSES ELECTROCHIMIQUES.....	162
V.2.1.	<i>Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique</i> .	162
V.2.1.1.	Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) [133]	162
V.2.1.2.	Cellule de mesure de conductivité pour les électrolytes	165
V.2.1.3.	Mode opératoire	166
V.2.2.	<i>Stabilité électrochimique - voltampérométrie cyclique</i>	167
V.2.2.1.	Principe [97]	167
V.2.2.2.	Cellule de mesure	169
V.2.2.2.a.	Préparation de la cellule électrochimique	170
V.2.2.2.b.	Mesures	170
V.2.3.	<i>Mesure du coefficient de diffusion par Résonnance Magnétique Nucléaire à gradient de champ magnétique pulsé (PGSE-NMR)</i>	171
V.2.3.1.	Principe de la RMN à gradient de champ magnétique pulsé	172
V.2.3.2.	Mode opératoire	173
V.3.	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	174
V.3.1.	<i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	174
V.3.2.	<i>Caractérisation rhéologique – mesure de viscosité</i>	175
V.3.2.1.	Principe [137]	176
V.3.2.1.a.	Rhéomètre à contrainte de cisaillement	178
V.3.2.1.b.	Viscosimètre à tube capillaire	180
V.3.2.2.	Mode opératoire	181
V.3.2.2.a.	Rhéomètre à contrainte de cisaillement	181
V.3.2.2.b.	Viscosimètre à tube capillaire	181
V.3.2.2.c.	Commentaires.....	181
V.3.3.	<i>Identification structurale par spectroscopie Raman</i>	182
V.3.3.1.	Principe	182
V.3.3.2.	Structure d'un spectromètre Raman	183

CONCLUSION GENERALE.....	185
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	189

Introduction

En plein essor démographique et économique, notre société s'est engagée dans une logique de consommation énergétique croissante. Elle utilise massivement les ressources fossiles (charbon, gaz et pétrole) et nucléaires (uranium).

Cependant, les besoins grandissants en énergie posent des problèmes majeurs, qui sont la gestion du stock des ressources fossiles et nucléaires, l'approvisionnement de ces ressources (souvent troublé par des conflits géopolitiques) et le réchauffement climatique. Les réserves d'énergies fossiles et nucléaires étant épuisables, certains analystes prédisent le pic de production du pétrole dans les 40 années à venir et le pic de production d'uranium pour 2025. De plus, l'utilisation des ressources fossiles et nucléaires entraîne une pollution importante. Dans le but de modérer ce réchauffement planétaire, les gouvernements mondiaux ont établi en 1997 le protocole de Kyoto. Les pays signataires se sont engagés à réduire d'environ 5 % leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008 - 2012.

Une des solutions proposées pour endiguer les problèmes liés à l'utilisation des ressources fossiles et nucléaires est l'utilisation d'énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, marémotrice,...). Dans ce contexte, le domaine du transport est un point particulier à améliorer et passe, par exemple, par l'augmentation du nombre de véhicules hybrides et électriques en circulation. De plus, le développement des équipements portables (ordinateurs portables, téléphones mobiles,...), les systèmes électriques de secours ou de régulation de la production électrique nécessitent de plus en plus d'autonomie et de puissance.

Cela implique donc le développement et l'amélioration de modes de stockage de l'énergie tels que les batteries au lithium et les supercondensateurs, qui ont vu ces 10 dernières années une augmentation rapide de leurs recherches. Ces deux systèmes sont complémentaires. En effet, les batteries possèdent de grandes densités d'énergie et les supercondensateurs de grandes densités de puissance.

Parmi les divers matériaux actifs pour les supercondensateurs (les carbones activés, oxydes métalliques, polymères conducteurs,...), seuls les systèmes symétriques à base de carbones activés semblent économiquement viables à court terme.

La densité d'énergie d'un supercondensateur est proportionnelle à sa capacité et au carré de sa tension de fonctionnement. La tension d'utilisation dépend donc de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte ; elle est de 0,7 – 0,8 V en milieu aqueux et 2,7 V en milieu organique. Les supercondensateurs organiques présentent, de ce fait des avantages notables, malgré un coût plus élevé et des problèmes de sécurité.

L'amélioration des performances des supercondensateurs peut se faire par :

- L'augmentation des densités d'énergie massique et volumique. Cet accroissement passe donc par l'augmentation de la tension et / ou de la capacité.
- L'amélioration de la durée de vie des supercondensateurs et de l'aspect sécuritaire via une optimisation des différents constituants du supercondensateur.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR (SODELOS : Simulation et Optimisation D'Electrolytes Organiques pour Supercondensateurs), associant des partenaires académiques (CRMD : Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans, CRMCN : Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanoscience - Marseille, LEPMI : Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces - Grenoble) et un industriel (Batscap - Quimper). L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'amélioration des performances des supercondensateurs par l'optimisation de l'électrolyte organique. Les objectifs de ce travail sont de deux ordres :

- Une sélection de solvants ou mélanges de solvants pouvant être une alternative à l'utilisation de l'acétonitrile couramment utilisé mais dont le faible point éclair constitue un problème sécuritaire.
- Une compréhension des paramètres pertinents pour les électrolytes pour supercondensateur.

Afin d'atteindre ces objectifs, plusieurs approches scientifiques ont été nécessaires. Ce mémoire va donc s'articuler autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique, portant pour partie sur les électrolytes organiques. Ce chapitre expose les définitions, les notions et les recherches permettant de mieux appréhender la problématique de ce travail de recherche.

Le chapitre 2 traite de la sélection des solvants par mesures électrochimiques. La finalité de ce chapitre consiste à faire une sélection de différents solvants stables électrochimiquement, pour en évaluer les performances en termes d'électrolyte.

Les propriétés électrochimiques et physico-chimiques des électrolytes à base d'un solvant ou de mélanges de solvants sont étudiées dans le chapitre 3.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes concentrés sur l'étude approfondie d'un mélange de solvants pertinent afin d'avancer dans la compréhension des électrolytes pour supercondensateurs.

Le chapitre 5 est consacré à la description des techniques expérimentales, des protocoles et des cellules de mesure utilisés au cours de l'étude.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse.

Chapitre I

Généralités sur les supercondensateurs

La première partie de ce chapitre décrit les différents systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie disponibles sur le marché. Le but est de présenter les avantages et les inconvénients de chaque système.

La seconde partie de ce chapitre est plus spécifiquement dédiée aux supercondensateurs. Les différents types de supercondensateurs seront décrits ainsi que les éléments composant un supercondensateur de type supercondensateur à double couche électrochimique ou EDLC (Electrochemical Double Layer Capacitor).

Enfin, la dernière partie présente les principaux électrolytes organiques utilisés.

I.1. Les différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe différents systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie que l'on peut classer en deux catégories :

- Les systèmes ayant une forte densité d'énergie tels que les accumulateurs (dont les principaux sont les accumulateurs au plomb, Nickel-Métal Hydrure et lithium-ion) et

les piles à combustibles. L'énergie spécifique correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (Wh.kg^{-1}) ou par unité de volume (Wh.L^{-1}).

- Les systèmes ayant une forte densité de puissance tels que les condensateurs diélectriques. La puissance spécifique est la puissance que peut délivrer le système de stockage électrochimique par unité de masse (W.kg^{-1}) ou par unité de volume (W.L^{-1}).

Le diagramme de Ragone (Figure 1) permet de situer rapidement les systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie les uns par rapport aux autres.

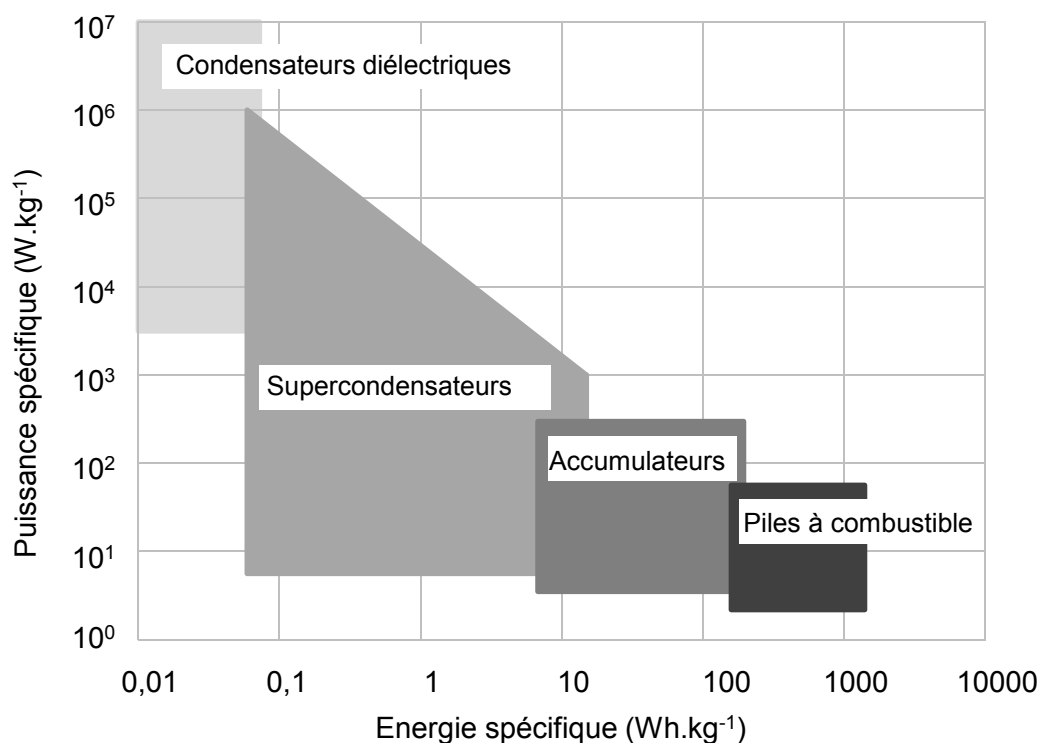


Figure 1 : Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie et des dispositifs de conversion de l'énergie selon [1]

Les supercondensateurs sont des systèmes électrochimiques dont la puissance et l'énergie sont intermédiaires entre celles des condensateurs diélectriques et celles des accumulateurs et piles à combustible. Ce sont donc des systèmes destinés à des applications de puissance nécessitant une densité d'énergie relativement peu élevée.

Afin de comprendre l'intérêt des supercondensateurs, les différents systèmes de stockage de l'énergie vont être présentés brièvement dans les paragraphes suivants.

I.1.1. Les accumulateurs

Un accumulateur est un convertisseur d'énergie. Ainsi, lors de la charge, l'énergie électrique fournie par le circuit extérieur est transformée en énergie chimique, et inversement, pendant la décharge, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique.

Un accumulateur est constitué de deux électrodes différentes, chacune en contact avec un collecteur de courant métallique. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur ionique (l'électrolyte) et un séparateur. Lors de la charge et de la décharge d'un accumulateur, les électrodes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction.

Jusqu'à la fin des années 80, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au plomb et les accumulateurs Nickel-Cadmium.

Les accumulateurs au plomb ont été découverts par Gaston Planté en 1860. Ses nombreux avantages (coût, sécurité, densités d'énergie et de puissance spécifique,...) font que les batteries au plomb sont très répandues et représentent environ 60 % de l'ensemble des accumulateurs vendus dans le monde [2].

Jungner et Edison ont inventé les accumulateurs Nickel-Cadmium à la fin du XIXème siècle [3]. Jusqu'à la fin des années 90, ces systèmes étaient les plus utilisés après les accumulateurs au plomb, dans le domaine des équipements portables (jouets, outillages,...). Cependant, la toxicité du cadmium et les problèmes de performances de ces accumulateurs (effet mémoire, autodécharge élevée,...) ont encouragé le développement d'autres systèmes de stockage de l'énergie [4].

Vers 1990, deux nouvelles technologies permettant de répondre à l'essor des équipements portables sont apparues : les accumulateurs Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) et les accumulateurs lithium. Aujourd'hui, les batteries Li-ion équipent quasiment tous les équipements électroniques portables (téléphone portable, baladeur MP3, ordinateur portable,...).

I.1.2. Les piles à combustible

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie où la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple

l'hydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air.

Comme les accumulateurs, les piles à combustible sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte et un séparateur. La différence majeure réside dans le fait que la pile doit être alimentée en éléments à oxyder et à réduire.

La pile à combustible a été inventée en 1839 par Sir William Grove et suscite toujours l'intérêt de la recherche afin d'augmenter ses performances et de réduire son coût. Ainsi, d'abord envisagée dans le domaine du stationnaire et du transport, son utilisation dans le domaine des équipements portables est également envisagée.

I.1.3. Les condensateurs

Un condensateur est constitué de deux armatures conductrices (électrodes) séparées par un isolant polarisable (diélectrique). Sa propriété principale est de pouvoir stocker des charges électriques opposées sur ses armatures.

La bouteille de Leyde, l'ancêtre du condensateur a été inventée par Musschenbroek et Kleist en 1745. Elle fut améliorée par de nombreux chercheurs pour aboutir au condensateur actuel.

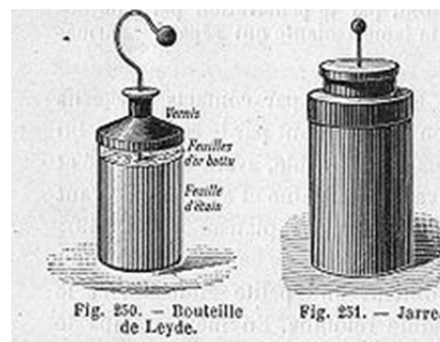


Figure 2 : Illustration d'une bouteille de Leyde

Contrairement aux accumulateurs, aucune réaction électrochimique n'est mise en jeu. L'énergie est emmagasinée par l'accumulation des charges à la surface des électrodes. Ainsi, le stockage de l'énergie est de type électrostatique.

Les condensateurs diélectriques sont principalement utilisés dans le domaine de l'électronique.

I.1.4. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont constitués, comme les accumulateurs, de deux électrodes séparées par un électrolyte, électrolyte liquide mouillant un séparateur poreux. Le mode de stockage de l'énergie, selon le type de supercondensateur, peut associer aux phénomènes électrostatiques des phénomènes faradiques. Les supercondensateurs sont détaillés dans le paragraphe I.2.

I.1.5. Comparaisons des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

Il existe deux types de système électrochimique permettant de stocker réversiblement de l'énergie :

- Les systèmes impliquant un processus faradique, où des réactions d'oxydo-réduction sont mises en jeu.
- Les systèmes impliquant un processus électrostatique où une accumulation des charges a lieu à la surface des électrodes.

Chaque système présente des avantages et des inconvénients qui sont résumés dans le Tableau 1. Les piles à combustible ne sont pas présentées dans ce tableau du fait de leur particularité : leurs combustibles n'étant pas intégrés dans leurs composants à l'inverse des autres systèmes, il est alors difficile de les comparer.

Caractéristiques	Condensateurs	Supercondensateurs	Accumulateurs
Type de stockage de l'énergie	Electrostatique	Electrostatique	Faradique
Principe de fonctionnement	Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes	Adsorption des ions à la surface des électrodes	Réactions d'oxydo-réduction
Energie spécifique (Wh.kg ⁻¹)	< 0,1	1 à 5	20 à 180
Puissance spécifique (Wh.kg ⁻¹)	> 20	2 à 15	< 2
Temps de charge (s)	10 ⁻³ à 10 ⁻⁶	1 à 30	3600 à 18000
Temps de décharge (s)	10 ⁻³ à 10 ⁻⁶	1 à 30	700 à 36000
Cyclabilité (cycle)	infinie	10 ⁵ à 10 ⁶	300 à 10000
Durée de vie (ans)	> 30	> 30	5
Rendement énergétique (%)	≈ 100	92 à 98	70 à 85

Tableau 1 : Comparaison des performances moyennes des différents systèmes de stockage selon [5, 6]

Lors du cyclage d'un supercondensateur, les phénomènes mis en jeu sont entièrement réversibles et n'impliquent, en théorie, aucune modification de structure ou de composition des matériaux. Ce n'est pas le cas pour les accumulateurs où les réactions d'oxydo-réduction contribuent à une modification de structure (insertion / désinsertion du cation lithium induisant une respiration des électrodes) et de composition des matériaux (par exemple, changement des degrés d'oxydation des éléments constitutifs du matériau d'électrode).

De ce fait, les supercondensateurs possèdent une durée de vie théoriquement illimitée. Mais des phénomènes tels que la dégradation de l'électrolyte ou encore la corrosion des collecteurs de courant limitent leur durée de vie [7]. Cependant, celle-ci est toujours plus élevée que celle des accumulateurs.

Il faut ajouter également que le temps de charge d'un supercondensateur est de l'ordre de quelques secondes alors qu'il faut quelques minutes (au minimum) pour charger un accumulateur.

I.2. Les supercondensateurs

I.2.1. Différents types de supercondensateurs

Il existe trois types de supercondensateurs qui se différencient par leur mode de stockage de l'énergie dans la matière active constituant les électrodes [8]. Ainsi, on distingue les supercondensateurs capacitifs, les supercondensateurs pseudocapacitifs et les supercondensateurs hybrides.

De manière générale, le terme de supercondensateur est utilisé, quel que soit le mode de stockage de l'énergie.

I.2.1.1. Les supercondensateurs capacitifs

Les supercondensateurs capacitifs auxquels nous nous sommes intéressés, aussi dénommés « à double couche électrochimique », sont constitués de deux électrodes symétriques en carbone de surface spécifique très élevée, séparées par un séparateur imbibé d'électrolyte liquide. Le stockage se fait par l'adsorption d'ions à l'interface électrode / électrolyte grâce à la formation de la double couche électrochimique [7].

Le travail de cette thèse portant sur les électrolytes pour supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC, Electric Double Layer Capacitor), le terme « supercondensateur » employé dans les paragraphes suivants désignera les supercondensateurs de type EDLC.

I.2.1.2. Les supercondensateurs pseudocapacitifs

Ce type de supercondensateur met en jeu, en plus des processus d'adsorption d'ions à la surface des électrodes, des réactions d'oxydo-réduction. Il existe ainsi deux principaux types de supercondensateurs pseudocapacitifs :

- Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques. Le stockage des charges dans un tel supercondensateur est dû à des cycles de dopage / dédopage au sein du polymère.
- Les supercondensateurs avec des électrodes à base d'oxydes métalliques (manganèse, nickel, ruthénium)

Les électrolytes utilisés peuvent être aqueux (H_2SO_4 , KOH) ou organiques (électrolyte à base d'acétonitrile, de carbonate de propylène) [9, 10].

Ces matériaux, à l'image des critères de performances exigés pour des supercondensateurs capacitifs, doivent présenter des surfaces spécifiques très élevées, tandis que généralement la contribution (supplémentaire) faradique (réversible) reste significativement plus faible que celle capacitive.

Il faut enfin ajouter que ces matériaux d'électrodes doivent, durant le processus de charge, être inertes vis-à-vis de l'électrolyte et présenter une conductivité électronique élevée.

I.2.1.3. Les supercondensateurs hybrides

Ces supercondensateurs, moins fréquemment utilisés, sont constitués de deux électrodes de nature différente. Une électrode est de type capacitif tandis que l'autre est de type pseudocapacitif ou batterie (Figure 3).

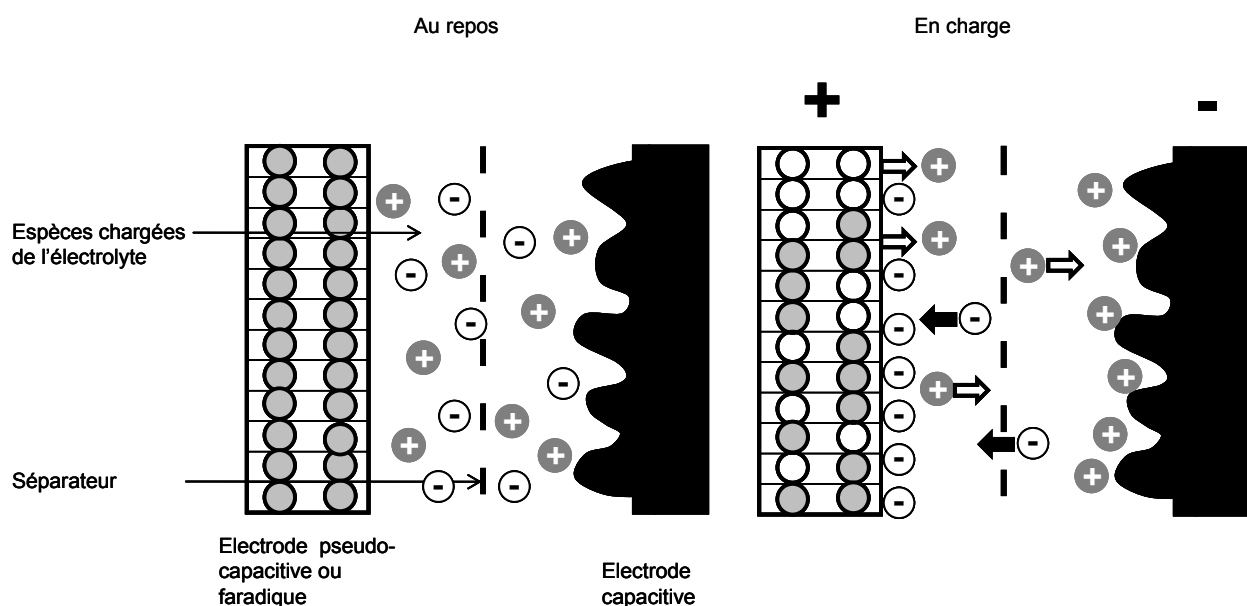


Figure 3 : Schéma d'un supercondensateur hybride en fonctionnement

Ces supercondensateurs essaient d'associer les avantages de chaque type de fonctionnement : l'électrode pseudocapacitive pour sa densité d'énergie spécifique élevée et l'électrode capacitive pour sa densité de puissance spécifique élevée, bien que ce compromis soit difficile à atteindre.

I.2.2. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'un supercondensateur repose sur le principe de la double couche électrochimique.

En 1879, Helmholtz [11] est le premier à décrire le phénomène d'adsorption d'ions dans la double couche. Ce modèle a ensuite été amélioré par Gouy en 1910 [12, 13]. Il a introduit un facteur de fluctuation thermique : tous les ions de la solution sont soumis à la loi de Boltzmann et ne peuvent rester immobiles dans la double couche : c'est la couche diffuse. Chapman [14], en 1913, utilise l'équation de distribution d'énergie de Boltzmann et l'équation de Poisson afin d'obtenir un traitement mathématique complet de la couche diffuse proposée par Gouy. Cependant, Gouy et Chapman considèrent les ions comme des charges ponctuelles, ce qui entraîne une surévaluation des capacités prédites. En 1924, Stern [15] réunit les deux modèles, celui d'Helmholtz et celui de Gouy-Chapman (Figure 4). Il définit une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) et une couche diffuse (type Gouy et Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu'à la zone de potentiel uniforme, loin de l'électrode. La capacité de la double couche (C_{dl}) peut être ainsi représentée par la mise en série de deux capacités : la capacité de la couche compacte d'Helmholtz (C_H) et la capacité de la couche diffuse de Gouy-Chapman-Stern (C_{diff}). Ainsi, la capacité de la double couche s'écrit :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad \text{Équation 1}$$

Cette capacité dépend du potentiel de l'électrode et de la concentration ionique. En 1948, Grahame [16, 17] propose de décomposer la couche compacte en deux couches. Proche de l'interface, le plan interne d'Helmholtz correspond à la position des premières molécules de solvant ou des ions spécifiquement adsorbés. La seconde zone est la couche externe d'Helmholtz, qui correspond à la position des ions solvatés les plus proches de l'interface. Les épaisseurs de ces couches dépendent de la taille des ions. La Figure 4 présente un schéma du modèle de la double couche électrochimique. L'accumulation d'ions à l'interface dans la couche de diffusion est compensée par une accumulation de charges électroniques coté métal.

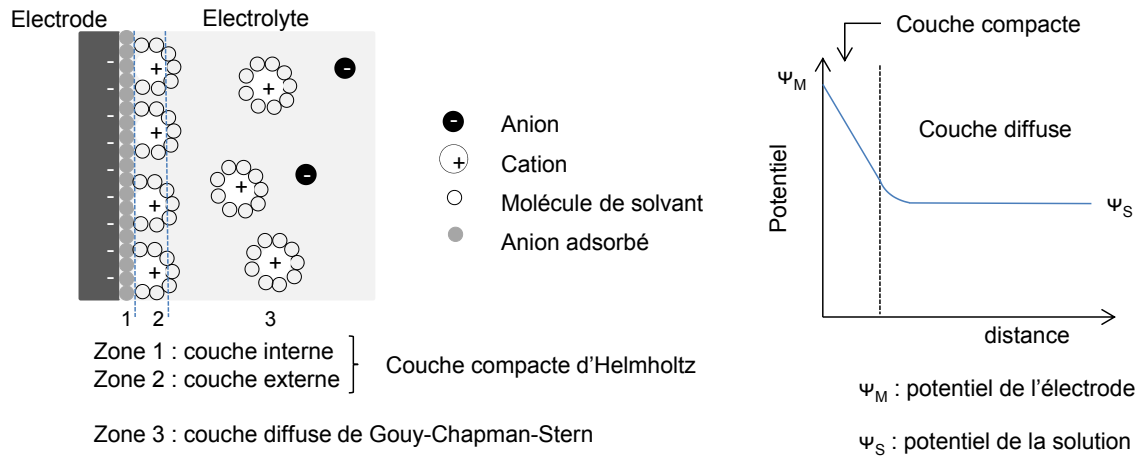


Figure 4 : Modèle de double couche de Gouy-Chapman-Stern et Grahame selon [7]

La capacité de la double couche dépend donc de l'adsorption des ions à la surface du matériau d'électrode. La structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution de taille de pores, a donc une grande importance sur ses performances en termes de capacité.

I.2.3. Grandeurs caractéristiques

Les énergies et puissances spécifiques sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur à double couche électrochimique [5] avec sa tension maximale U_{max} :

- L'énergie spécifique, E_{max} en $Wh.kg^{-1}$, est donnée par l'équation suivante :

$$E_{max} = \frac{C_{SC} \times U_{max}^2}{2m} \quad \text{Équation 2}$$

Avec : C_{SC} la capacité du supercondensateur (F),

U_{max} la tension maximale aux bornes du supercondensateur (V),

m la masse du supercondensateur (kg).

- La puissance spécifique, P_{max} en $W.kg^{-1}$, est donnée par l'équation suivante :

$$P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4 \times R_{ESR} \times m} \quad \text{Équation 3}$$

Avec : R_{ESR} la résistance interne (Ω).

L'énergie et la puissance spécifiques dépendent toutes les deux du carré de la tension de cellule du supercondensateur. La tension de cellule étant notamment limitée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte utilisé, l'utilisation d'électrolytes possédant une grande stabilité électrochimique est donc nécessaire pour augmenter la puissance et l'énergie du système.

La puissance spécifique dépend de l'inverse de la résistance interne, ainsi les supercondensateurs doivent avoir une résistance la plus faible possible. Des matériaux ayant des conductivités intrinsèques élevées, une épaisseur d'électrolyte faible et de faibles résistances interfaciales (interfaces matière active / collecteur de courant, matière active / électrolyte liquide, électrolyte liquide / séparateur) permettent d'augmenter la puissance du supercondensateur. Quant à l'énergie spécifique, elle dépend de la capacité spécifique des électrodes. Le développement de matériaux d'électrode possédant de forte capacité est donc nécessaire. Les carbones activés sont des matériaux largement étudiés car ils possèdent de grandes surfaces spécifiques permettant d'obtenir de fortes capacités [18].

Il existe des supercondensateurs utilisant, soit un électrolyte aqueux, soit un électrolyte organique, le plus souvent à base d'acétonitrile. La tension de cellule est augmentée en utilisant un électrolyte organique au lieu d'un électrolyte aqueux (≈ 3 V au lieu de ≈ 1 V), par contre la conductivité de l'électrolyte est diminuée, donc la résistance interne est augmentée. La capacité d'un même matériau d'électrode peut également être modifiée. Les ions utilisés en électrolyte organique sont plus volumineux que les ions utilisés en électrolyte aqueux à l'état désolvaté et solvaté [19]. Les capacités en milieu aqueux pour un même matériau sont donc généralement plus élevées qu'en milieu organique.

I.2.4. Les constituants d'un supercondensateur

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, les matériaux constituant les supercondensateurs doivent être choisis avec soin. En effet, ce sont eux qui déterminent les caractéristiques du supercondensateur (résistance, capacité, tension de cellule) et donc les performances en termes d'énergie et de puissance spécifiques.

I.2.4.1. Les électrodes

Les électrodes sont des matériaux composites contenant le matériau actif et des additifs, assurant la conduction électronique et permettant la mise en œuvre des électrodes. Ces éléments composites sont déposés sous la forme d'une encre sur un collecteur de courant.

I.2.4.1.a. Le collecteur de courant

Les collecteurs de courant assurent la collecte des électrons. Le matériau choisi doit donc être un bon conducteur afin de minimiser la résistance totale du supercondensateur. Le collecteur de courant doit également être stable d'un point de vue chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé lors du processus de charge et posséder une masse molaire la plus faible possible. L'aluminium est souvent utilisé pour les supercondensateurs EDLC à base d'électrolyte organique [20]. En effet, avec un électrolyte organique, une couche de passivation protège l'aluminium de la corrosion sans modifier notablement sa résistance.

Enfin, le contact entre l'électrode et le collecteur de courant doit être le plus intime possible puisque la résistance de contact électrode / collecteur de courant contribue de manière significative à la résistance totale du supercondensateur [8, 21].

I.2.4.1.b. La matière active

Le carbone est la matière active utilisée dans les supercondensateurs EDLC. Il existe sous différentes formes (carbones activés, nanotubes, aérogels et tissus) [22] qui sont fréquemment utilisés dans la conception des électrodes pour supercondensateurs [23].

Les carbones activés sont les plus utilisés pour leurs performances et leur simplicité de mise en œuvre. Ils sont synthétisés à partir de précurseurs naturels ou synthétiques par activations physiques ou chimiques. Ils ont de grandes surfaces spécifiques pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et une porosité contrôlée [5, 24].

La porosité est un critère important dans le choix des carbones activés. En effet, d'après la classification proposée par l'IUPAC, il existe trois types de pores (Figure 5) [25] :

- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm,
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm,
- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

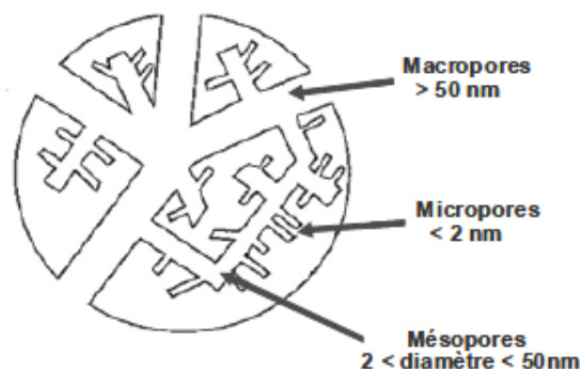


Figure 5 : Schéma illustrant la porosité développée dans un grain de carbone activé selon [26]

Durant des années, il a été supposé que la taille de pores ne devait pas être inférieure à la taille des ions solvatés à savoir 1,3 nm pour le cation tétraéthylammonium (TEA^+) solvaté avec 7 molécules d'acétonitrile (ACN), et 1,2 nm pour l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) solvaté avec 9 molécules d'ACN [26]. Mais des études récentes de Largeot et al. [27] ont montré que des capacités très élevées étaient obtenues pour des carbones ayant des tailles de pores inférieures à 1 nm. Ces résultats ont été expliqués en émettant l'hypothèse d'une distorsion de la sphère de solvation des ions ou une désolvatation partielle. Cette hypothèse de désolvatation partielle a été confirmée par les travaux d'Aurbach et al. [28], Chmiola et al. [29] et Lin et al. [30].

Pour éliminer la contribution de la solvation, des études ont été menées avec des liquides ioniques, contenant des ions non solvatés. Largeot et al. [27] ont ainsi montré que la capacité maximale est obtenue pour des carbones ayant des tailles de pores très proches de la taille des ions du liquide ionique.

Mysyk et al. [31] ont cependant récemment montré qu'il pouvait y avoir des phénomènes de saturation par les ions de la surface active des carbones ayant des micropores (< 1 nm), ce qui limite les capacités de ces matériaux.

Concernant les nanotubes de carbone, ils sont synthétisés principalement par dépôt catalytique en phase vapeur (CCVD), par décharge d'arc électrique et par ablation laser [32, 33]. Ils peuvent être conducteurs électroniques mais possèdent une surface spécifique plus faible que les carbones activés. Les supercondensateurs correspondant présentent donc de plus faibles densités d'énergie (1 Wh.kg^{-1}). Leur fonctionnalisation est possible afin d'augmenter leur mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte mais, cela contribue à diminuer leur conductivité électronique [34].

Les aérogels de carbone sont obtenus par voie sol-gel. Ils sont conducteurs électroniques (quelques $S.cm^{-1}$), possèdent une porosité contrôlée et une surface spécifique faible. Leur porosité est formée de mésopores interconnectés. Ils permettent d'obtenir de bonnes puissances spécifiques mais de faibles énergies spécifiques [34].

Les tissus de carbone sont obtenus par carbonisation de tissus polymériques [35]. Ce type de carbone, sous forme de fibres enchevêtrées, permet d'obtenir des électrodes auto-supportées. Leur surface spécifique est élevée : elle peut atteindre $2000 m^2.g^{-1}$.

Les carbones activés sont les plus utilisés d'un point de vue commercial, du fait de leur bon compromis coût / performances.

I.2.4.1.c. Les autres composés

Certains matériaux actifs d'électrode sont à l'état pulvérulent et ont, dans certains cas, une conductivité électronique insuffisante. Pour pallier ce manque, quelques pourcents d'un additif conducteur tel que le noir de carbone sont alors ajoutés [36]. Pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble, la cohésion des particules entre elles et l'adhésion de l'électrode sur le collecteur, l'ajout d'un liant (polymère) est nécessaire [5]. Le polyfluorure de vinylidène (PVdF) ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE), choisis pour leur grande stabilité électrochimique, sont couramment utilisés.

I.2.4.2. **Le séparateur**

Le séparateur est une membrane poreuse et doit être isolant d'un point de vue électronique afin d'éviter les courts-circuits. Cette membrane est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de tailles des pores) et sa tortuosité (chemin que doit parcourir les ions à travers le séparateur). Pour obtenir des conductivités élevées, la porosité doit être la plus élevée possible, la tortuosité la plus faible possible, imposant une forte interconnexion des pores. Ces propriétés doivent être obtenues en maintenant la tenue mécanique du séparateur. La tension de surface de la membrane est également importante [37] pour permettre une bonne mouillabilité de l'électrolyte. Cette propriété permet de limiter l'augmentation de résistance induite par l'addition du séparateur poreux.

Les membranes peuvent être constituées de polyfluorure de vinylidène (PVdF) [38], de polyfluorure de vinylidène co-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) [39], de polypropylène (PP) [40] ou de cellulose [38]. De manière générale, l'épaisseur de ces membranes est comprise entre 15 et 50 μm et la porosité est comprise entre 45 et 90 %.

L'électrolyte (membrane poreuse + électrolyte) contribue majoritairement à la résistance du supercondensateur qui, dans certain cas, s'élève à plus de 30 % de la résistance totale du supercondensateur [41].

I.2.4.3. Les électrolytes

Plusieurs critères sont déterminants pour le choix d'un électrolyte. Les deux principaux sont le domaine de stabilité électrochimique et la conductivité ionique [42]. En effet, le potentiel d'utilisation d'un supercondensateur dépend essentiellement de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. La conductivité de l'électrolyte influe sur la résistance du supercondensateur.

La mobilité des ions dépend de leur charge, de leur taille ainsi que de la viscosité de l'électrolyte.

La plage de température d'utilisation de l'électrolyte est également un critère à prendre en compte, selon l'application du supercondensateur. Usuellement, la gamme de température requise pour un supercondensateur commercial se situe entre - 30 et 70°C. Il faudra donc s'assurer, d'une part que le sel est soluble et, que l'électrolyte reste liquide (sans s'évaporer et / ou se solidifier) dans toute cette plage de température. Toutefois, à basse température la viscosité augmentant les performances du supercondensateur seront diminuées

De plus, comme pour tous les matériaux, le prix et l'impact sur l'environnement et les aspects sécuritaires doivent également être pris en considération lors du choix.

Il existe trois familles d'électrolytes utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux (sel dissous dans un solvant aqueux), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). Les principales caractéristiques de ces électrolytes sont résumées dans le Tableau 2.

Type d'électrolyte	Domaine de stabilité électrochimique (V)	Potentiel de cellule d'utilisation du supercondensateur (V)	Conductivité à 25°C (mS.cm ⁻¹)	Température d'utilisation (°C)
Aqueux	< 1,3	≤ 0,9	> 400	- 20 < T < 100
Liquide ionique	3 < U < 6	< 4	< 15	- 20 < T < 400
Organique	< 5	≈ 2,7	≈ 50	- 50 < T < 100

Tableau 2 : Principales caractéristiques des électrolytes utilisés dans les supercondensateurs selon [42-45]

Le potentiel d'utilisation de la cellule est toujours nettement plus faible que le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte. En effet, le fonctionnement du supercondensateur dans une plage de potentiel plus large entraîne une dégradation lente de l'électrolyte et des matériaux d'électrode, induisant une diminution progressive des performances au cours du cyclage.

Les propriétés des trois principales familles d'électrolytes utilisées sont détaillées dans les paragraphes suivants.

I.2.4.3.a. Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont les premiers électrolytes à avoir été utilisés dès 1957. L'avantage principal de ces électrolytes est leur conductivité élevée (Tableau 2), jusqu'à 850 mS.cm⁻¹ pour l'acide chlorhydrique à 5,68 M, supérieure à celle des autres électrolytes aqueux utilisés comme le chlorure de magnésium 2,04 M qui présente une conductivité inférieure d'un facteur 5 [46]. Ces conductivités élevées permettent d'obtenir des capacités élevées, de l'ordre de 200 F.g⁻¹, et des résistances internes faibles. De plus, leur prix et leur impact environnemental restent faibles et, contrairement aux électrolytes organiques, il n'y a pas de risque d'explosion en cas de surchauffe. Leur plage d'utilisation en température est limitée à basse température, environ - 20°C, par solidification de l'électrolyte.

Leur principal inconvénient est lié à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. La décomposition de l'eau survient pour un potentiel thermodynamique de 1,23 V. Pour obtenir une stabilité des performances lors du cyclage, la tension des systèmes à base d'électrolytes aqueux ne peut donc pas être supérieurs à 1 V [46].

I.2.4.3.b. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est faible. Ils ne contiennent donc pas de solvant. Ces sels sont composés d'ions volumineux et dissymétriques ce qui empêche la formation d'un réseau cristallin. Leur température de fusion est donc faible et ils sont généralement liquides à température ambiante [44]. La température de fusion est influencée par la symétrie et l'encombrement stérique des ions, les interactions moléculaires et la distribution de charge du cation.

L'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs est récente et le premier article relatant ce fait date de 1997 [42]. Certains liquides ioniques possèdent une grande fenêtre de stabilité électrochimique. Galinski et al. [42] ont proposé des liquides ioniques stables sur un domaine de potentiel voisin de 6 V. Des tensions d'utilisation des supercondensateurs de l'ordre de 3 V sont généralement choisies [47]. Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sels dans un solvant organique classique [48] afin de cumuler les propriétés des matériaux (stabilité électrochimique dans une large plage de potentiel, non volatilité du liquide ionique et faible viscosité du solvant). Cependant, le potentiel de cellule est limité par la stabilité du solvant.

Du fait de l'absence de solvant, les liquides ioniques ont des viscosités élevées et donc des conductivités ioniques faibles, ce qui entraîne des résistances élevées à température ambiante. Cependant, du fait de leur stabilité thermique élevée et de leur non volatilité, les liquides ioniques peuvent être utilisés sans risque à haute température (60°C - 100°C). L'augmentation de la température d'utilisation permet une diminution de la viscosité et donc une augmentation de la conductivité [48].

Malgré leur faible conductivité et leur coût encore élevé, les liquides ioniques sont des électrolytes prometteurs pour les applications à haute température. Pour leur utilisation dans les supercondensateurs, il est nécessaire de développer des liquides ioniques possédant à la fois de faibles viscosités, des conductivités élevées et une large stabilité électrochimique et thermique. On dénombre plus de 10^{18} combinaisons anions / cations pour former des liquides ioniques [44], il existe donc un grand choix de liquides ioniques, existant ou à découvrir.

I.2.4.3.c. Les électrolytes organiques

Un électrolyte organique est composé d'un sel dissous dans un solvant organique. L'utilisation d'électrolytes organiques, grâce à leur stabilité électrochimique, a permis de

trippler le potentiel d'utilisation des supercondensateurs par rapport aux supercondensateurs aqueux (Tableau 2).

Les électrolytes organiques, faisant l'objet de ce travail, sont développés plus précisément dans le paragraphe suivant.

I.3. Etat de l'art des électrolytes organiques

L'électrolyte est un élément capital du supercondensateur. Il doit avoir certaines propriétés dont les plus importantes sont [49] :

- Le domaine de stabilité électrochimique. Il doit être large afin que la dégradation de l'électrolyte ne se produise pas dans le domaine de potentiel d'utilisation du supercondensateur. Ce paramètre dépend de la nature du sel, du solvant et des impuretés.
- Une conductivité ionique élevée pour faciliter le transport des ions. L'électrolyte doit aussi être un isolant électronique.
- Il doit être inerte vis-à-vis de tous les autres composants du supercondensateur (électrodes, séparateur, collecteur de courant, emballage).
- Il doit être sécuritaire (ou stable électriquement, mécaniquement et thermiquement). Il doit être respectueux de l'environnement ou du moins non toxique.

Les électrolytes organiques des supercondensateurs sont voisins des électrolytes organiques de la technologie lithium-ion, les contraintes étant les mêmes : solvant aprotique, polaire et peu visqueux.

I.3.1. Sels utilisés pour les électrolytes des supercondensateurs EDLC

Les électrolytes pour les supercondensateurs se sont inspirés dans un premier temps des électrolytes pour les batteries au lithium. Ainsi, plusieurs travaux ont été réalisés sur des sels à base de métaux alcalins tels que le LiPF_6 ou le LiClO_4 , couramment utilisés pour la technologie lithium-ion. Les sels contenant le cation lithium ont été remplacés par des sels contenant des tétraalkyle ammoniums.

Du fait d'une faible énergie réticulaire des sels d'ammonium, le degré de dissociation de ceux-ci pour de fortes concentrations est plus élevé que ceux des sels de lithium [43, 50]. De plus, la conductivité molaire à dilution infinie est plus élevée pour les sels d'ammonium que les sels de lithium pour un anion donné.

Seuls les sels à base d'onium, tels que les tétraalkyle ammoniums ou les tétraalkyle phosphoniums (Figure 6) présentent des propriétés intéressantes [43].

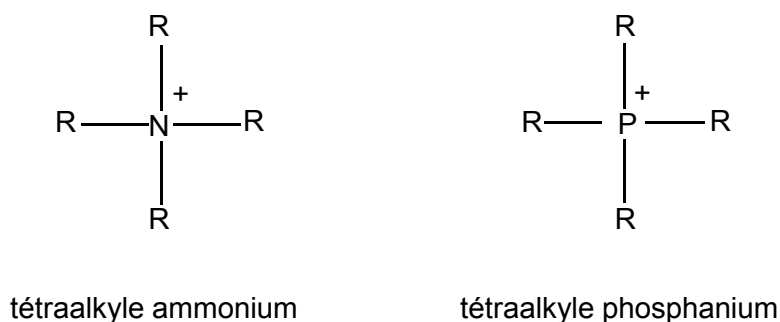


Figure 6 : Schémas des molécules de tétraalkyle ammoniums et de tétraalkyle phosphoniums

En effet, Ue et al. [43, 51] ont mesuré les conductivités ioniques de plusieurs électrolytes à base de PC. Ils ont d'abord remarqué que les plus fortes conductivités ioniques sont obtenues pour des électrolytes à base de sels d'ammonium quaternaire peu volumineux tels que des sels de tétraméthyle ammonium et de tétraéthyle ammonium.

Puis ils ont comparé la conductivité ionique d'autres électrolytes, composés de PC, de GBL, de DMF ou d'ACN et de 20 sels symétriques et acycliques (des ammoniums, des phosphoniums, des perchlorates et des trifluorométhanesulfonates). Quelle que soit la nature du solvant utilisé dans la fabrication de l'électrolyte, la conductivité maximum est atteinte avec le tétrafluoroborate de tétraéthyle ammonium. Pour une concentration de 1 M et à une température de 25°C, les conductivités obtenues avec le TEABF₄ sont de 13 mS.cm⁻¹ avec le PC, 18 mS.cm⁻¹ avec le GBL, 26 mS.cm⁻¹ avec le DMF et 56 mS.cm⁻¹ avec l'ACN [43].

Cette forte conductivité ionique obtenue avec le TEABF₄ provient de la grande mobilité des ions TEA⁺ et BF₄⁻ et du fort taux de dissociation de ce sel, qui a pour valeur 0,48 dans du carbonate de propylène et pour une concentration en sel de 0,65 M [43].

En ce qui concerne la stabilité électrochimique, Ue et al. [43] ont observé que pour un électrolyte constitué de PC et de TEABF₄ 1 M, la limite en oxydation est due à la décomposition du PC et la limite en réduction est due à la fois à TEA⁺ et au PC, montrant ainsi la bonne stabilité électrochimique de ce sel.

Ainsi, l'utilisation du TEABF₄ en tant que sel pour électrolyte pour supercondensateur s'est généralisée grâce à ses bonnes performances électrochimiques notamment avec l'ACN.

La stabilité thermique du sel est gouvernée par la symétrie du cation [52], alors que la solubilité est plus affectée par la nature de l'anion que du cation [53]. Ainsi, un sel constitué d'un cation asymétrique et d'un anion contenant des atomes de carbone tel que trifluorométhanesulfonate de triméthyléthylammonium ($\text{Et}_3\text{MeN}^+ \text{TMS}^-$) sera plus soluble qu'un sel composé d'un cation symétrique et d'un anion ne contenant pas d'atomes de carbone, tel que le ($\text{TEA}^+ \text{BF}_4^-$), voir Figure 7.

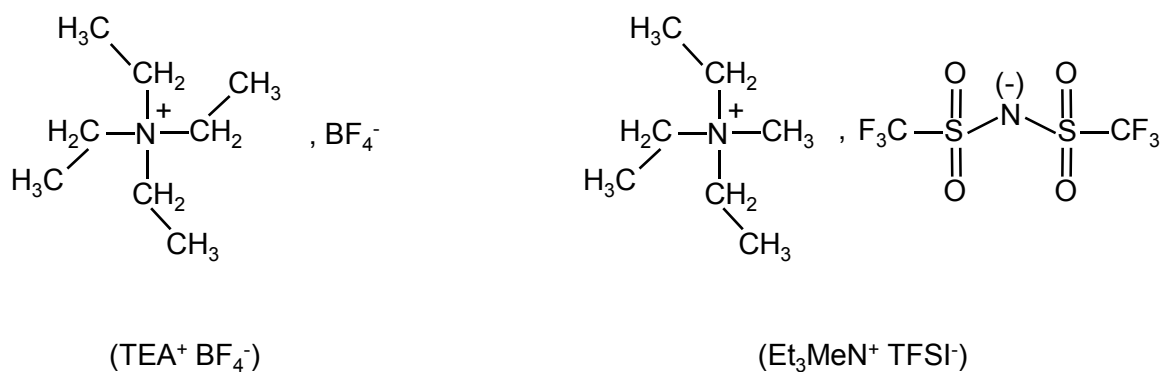


Figure 7 : Schémas des molécules TEA⁺BF₄⁻ et Et₃MeN⁺TFSI⁻

Les bonnes performances des ammoniums acycliques ont encouragé Ue et al. à poursuivre leur étude sur des ammoniums cycliques [43]. Leurs résultats sont présentés dans le Tableau 3.

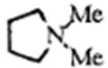
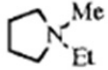
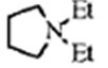
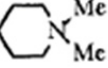
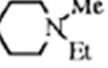
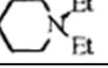
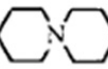
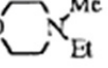
Electrolyte	σ / mS cm ⁻¹	E_{red} / V vs. SCE	E_{ox}	Electrolyte	σ	E_{red}	E_{ox}
Me ₄ N BF ₄	2.41*	- 3.10*	+ 3.50*	 BF ₄	10.36	- 3.00	+ 3.65
Me ₃ EtN BF ₄	10.16	- 3.00	+ 3.60	 BF ₄	10.82	- 3.00	+ 3.70
Me ₂ Et ₂ N BF ₄	10.34	- 3.00	+ 3.65	 BF ₄	10.40	- 3.00	+ 3.60
MeEt ₃ N BF ₄	10.68	- 3.00	+ 3.65	 BF ₄	10.20	- 3.05	+ 3.65
TEABF₄	10.55	- 3.00	+ 3.65	 BF ₄	10.40	- 3.05	+ 3.70
Pr ₄ N BF ₄	8.72	- 3.05	+ 3.65	 BF ₄	10.17	- 3.05	+ 3.60
MeBu ₃ N BF ₄	7.80			SBPBF₄	10.94	- 3.00	+ 3.60
Bu ₄ N BF ₄	7.23	- 3.05	+ 3.65	 BF ₄	9.67	- 3.00	+ 3.60
Hex ₄ N BF ₄	5.17	- 3.10	+ 3.85	 BF ₄	8.78	- 3.00	+ 3.60
Me ₄ P BF ₄	9.21	- 3.05	+ 3.60				
Et ₄ P BF ₄	10.52	- 3.00	+ 3.60				
Pr ₄ P BF ₄	8.63	- 3.05	+ 3.60				
Bu ₄ P BF ₄	7.14	- 3.05	+ 3.80				

Tableau 3 : Conductivité à 25°C et potentiels limites (en V vs ECS, mesurés sur carbone vitreux et pour $i = \pm 1 \text{ mA.cm}^{-2}$) d'oxydation et de réduction d'électrolytes constitués de PC et d'ammonium ou de phosphonium quaternaires à 0,65 M (sauf * 0,1 M) selon [43]

Une conductivité légèrement plus élevée est obtenue avec le spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tétrafluoroborate, SBPBF₄ (Figure 8).

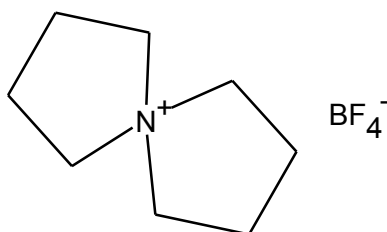


Figure 8 : Schéma de la molécule de spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tétrafluoroborate⁻

Ce sel présente des performances électrochimiques similaires au TEABF₄. Il présente, d'une part l'avantage d'être plus soluble que le TEABF₄ dans de nombreux solvants, et d'autre part d'avoir un taux de dissociation légèrement plus élevé dans le PC (0,50 contre 0,48 pour le TEABF₄), [43].

En 2005, les sels de type « spiro » ont été commercialisés au Japon par la société Japan Carlit [54] dans le but d'augmenter les performances des supercondensateurs.

En 2009, Devarajan et al. [55] et Higashiya et al. [56] ont développé de nouveaux sels d'ammonium dont notamment l'oxazolidinone-3-spiro-1'-pyrrolidinium tétrafluoroborate (OPBF₄). Ce sel est de structure proche du SBPBF₄ dans lequel ils ont remplacé un groupement alkyle par un oxygène dans le cycle (Figure 9).

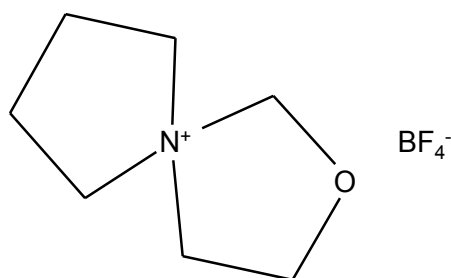


Figure 9 : Schéma de la molécule de l'oxazolidinone-3-spiro-1'-pyrrolidinium tétrafluoroborate (OPBF₄)

Ce remplacement d'un alkyle par un oxygène diminue le point de fusion (ainsi que la viscosité [57]) sans compromettre le domaine de stabilité électrochimique [56].

Comparé au TEABF₄, ce sel est plus soluble dans l'ACN, jusqu'à 3 M pour OPBF₄ contre 1,5 M pour TEABF₄, selon [55]. De plus, malgré une conductivité légèrement inférieure (induite par l'augmentation de la polarité du sel avec l'ajout de la fonction éther [56]), le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte contenant OPBF₄ est meilleure [55].

I.3.2. Solvants utilisés pour les électrolytes des supercondensateurs EDLC

Un solvant idéal doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Avoir une constante diélectrique élevée pour dissoudre le sel en concentration suffisante.
- Avoir des nombres donneur et accepteur (DN et AN) élevés. Le nombre donneur caractérise les interactions solvant / cation et le nombre AN caractérise les interactions solvant / anion.
- Être peu visqueux pour favoriser le transport des ions.
- Être inerte vis-à-vis des autres composants de la cellule.
- Être liquide sur un large domaine de température ; ce qui veut dire que son point de fusion doit être faible et sa température d'ébullition élevée.

- Etre sécuritaire (donc avoir un point éclair élevé), non toxique et peu couteux.

Le solvant doit être polaire pour dissoudre le sel en forte concentration et peu visqueux pour la mobilité des ions. De ce fait, les solvants comprenant des fonctions polaires essentiellement les carbonyles, nitriles, sulfonyles, lactones, esters et éthers ont été évalués comme électrolytes [49].

Ces différents solvants peuvent être classés selon quatre familles :

- Les solvants polaires ayant une forte constante diélectrique, tels que les carbonates cycliques : éthylène carbonate EC ($\epsilon_r = 90$, DN = 16,4) ou carbonate de propylène PC ($\epsilon_r = 69$, DN = 15,1), ces solvants présentent une forte viscosité, de 2,53 mPa.s pour le PC à 25°C, et 1,9 mPa.s pour l'EC à 40°C.
- Les solvants avec une constante diélectrique peu élevée, mais un fort pouvoir donneur, DN, (donc solvatants vis-à-vis des cations) tels que les éthers : diméthyle ether DME ($\epsilon_r = 7,2$, DN = 20 ou 24 selon les auteurs) ou tétrahydrofurane THF ($\epsilon_r = 7,4$, DN = 20 [58]). Ces solvants sont généralement peu visqueux : viscosité de 0,46 mPa.s pour le DME et le THF à 25°C.
- Les solvants ayant une faible constante diélectrique, un DN moyen mais une faible viscosité, comme les carbonates linéaires ou les esters. Par exemple, le diméthyle carbonate présente une constante diélectrique $\epsilon_r = 3,1$, un DN = 15,1 et une viscosité de 0,59 mPa.s à 20°C.
- Les solvants présentant des constantes diélectriques intermédiaires, tels que l'acétonitrile ACN ($\epsilon_r = 36$, DN = 14,1), les lactones ($\epsilon_r = 39$, DN = 18 pour la γ -butyrolactone GBL [59]). La viscosité de cette famille de solvants est très variable, avec une faible viscosité pour l'ACN, $\eta = 0,3$ mPa.s à 25°C, et une viscosité élevée pour la γ -butyrolactone du fait du caractère cyclique de la molécule, $\eta = 1,73$ mPa.s à 25°C [49].

Les caractéristiques des principaux solvants sont données dans le Tableau 4.

	Solvant	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (C°)	η à 25°C (mPa.s)	ε _r à 25°C	Moment dipolaire (D)	DN	AN
carbonate	Carbonate de propylène [49]	- 48,8	242	132	2,53	64,92	4,81	15,1 [7]	18,3 [60]
	Carbonate d'éthylène [49]	36,4	248	160	1,90 (40°C)	89,78	4,61	16,4 [7]	
	Diméthyle carbonate [49]	4,6	91	18	0,59 (20°C)	3,11	0,76		
	Diéthyle carbonate [49]	- 74,3	126	31	0,75	2,81	0,96		
	Ethyle méthyle carbonate [49]	- 53	110		0,65	2,96	0,89		
ester	Acétate d'éthyle [49]	- 84	77	- 3	0,45	6,02	1,88	17,1 [7]	9,3
	γ-butyrolactone [49]	- 43,5	204	97	1,73	39	4,23		17,3
	γ-valérolactone [49]	- 31	208	81	2,0	34	4,29		
éther	diméthyle éther [49]	- 58	84	0	0,46	7,2	1,15		
	Tétrahydrofurane [49]	- 109	66	- 17	0,46	7,4	1,7	20,0 [7]	
nitrile	Acétonitrile [43]	- 49	82	2	0,3	36	3,92	14,1 [7]	18,9 [60]
	Méthoxypropionitrile [43]	- 57	165	66	1,1	36		14,6 [61]	
	Adiponitrile [43]	2	295		6,0	30			

Tableau 4 : Caractéristiques des principaux solvants utilisés pour la fabrication des électrolytes : famille des carbonates, esters, éthers et nitriles

L'ACN et le PC sont les solvants les plus couramment utilisés dans la conception des électrolytes pour supercondensateurs.

La plupart des études sur les électrolytes pour supercondensateurs se sont portées sur les solvants suivants :

- ACN [62-65],
- GBL [62-64],
- PC [20, 62-64, 66, 67].

Ces trois solvants présentent en effet d'intéressantes propriétés physico-chimiques regroupées dans le Tableau 4.

D'après les travaux effectués sur ces solvants, il ressort que les meilleures performances en termes de puissance, de constante de temps et de durée de vie d'un supercondensateur sont obtenues avec de l'ACN en tant que solvant pour électrolyte.

Ue et al. [43, 68] ont comparé les performances électrochimiques d'une vingtaine d'électrolytes composés de TEABF₄ à 0,65 M (Figure 10).

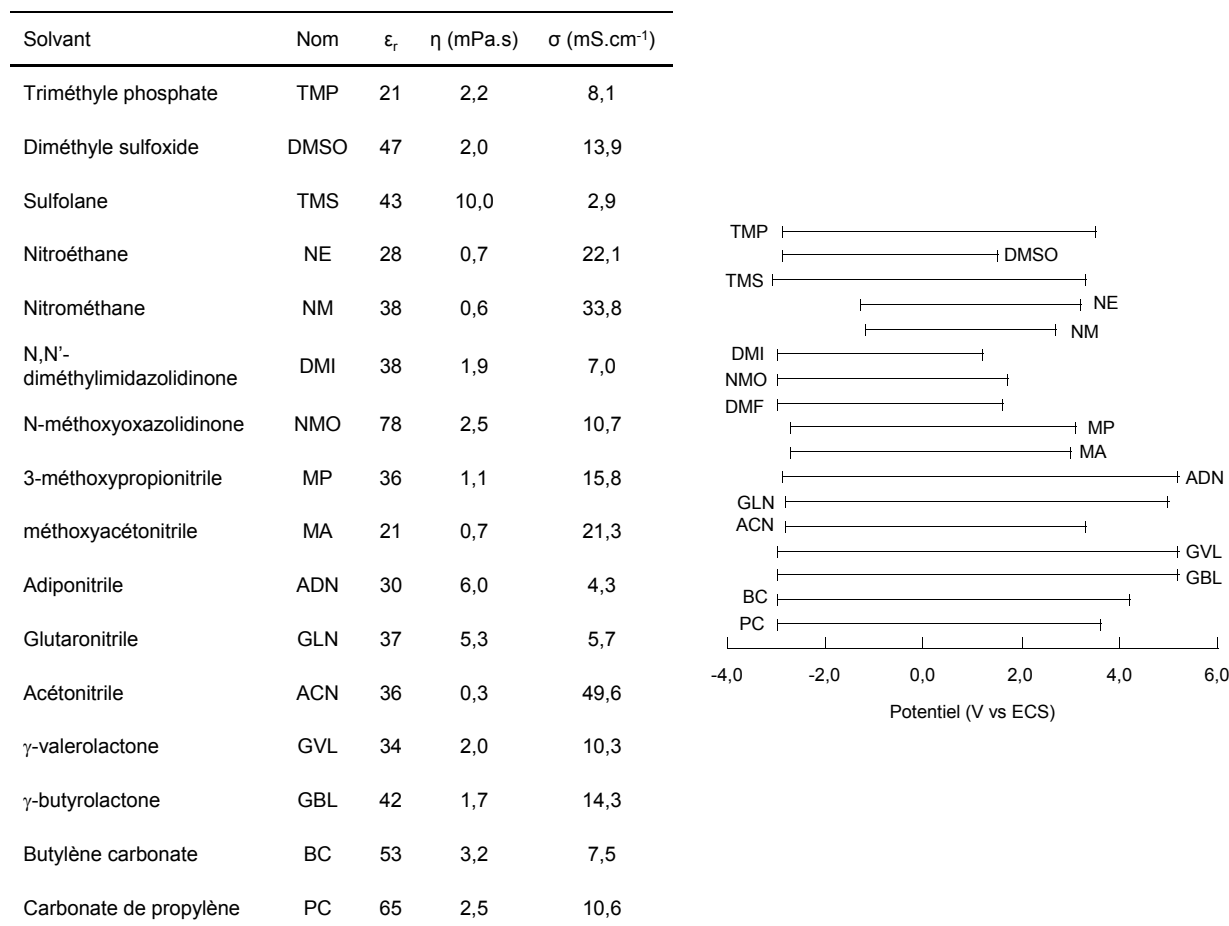


Figure 10 : Caractéristiques physicochimiques des solvants et électrolytes associés : constante diélectrique ϵ_r , viscosité η à 25°C, conductivité ionique à 25°C (avec TEABF₄ 0,65 M) et domaine de stabilité électrochimique mesuré sur carbone vitreux selon [43]

Pour la plupart des électrolytes, la stabilité électrochimique en réduction est très bonne et débute au voisinage de - 3,0 V vs ECS (soit -2,8 V vs ENH ou 0,2 V vs Li / Li⁺). Elle est souvent associée à la réduction du sel TEABF₄. Seuls le nitroéthane et le nitrométhane se réduisent à haut potentiel via la réduction de la fonction nitro. Les électrolytes présentant les meilleures stabilités électrochimiques en oxydation sont ceux utilisant comme solvant le glutaronitrile, le sulfolane, le triméthyl phosphate et les lactones. Les solvants de type

carbonate présentent également une bonne stabilité en oxydation, avec des potentiels d'oxydation sur carbone vitreux (5 mV.s^{-1} , potentiel donné pour une densité de courant de 1 mA.cm^{-2}) de 6,2 V vs Li / Li⁺ pour l'EC, 6,6 V vs Li / Li⁺ pour le PC et 6,7 V vs Li / Li⁺ pour les carbonates linéaires [68].

L'acétonitrile permet d'obtenir les meilleures conductivités avec 56 mS.cm^{-1} à 25°C. Cette forte conductivité s'explique par une faible viscosité et une constante diélectrique relativement élevée, $\epsilon_r = 36$. De bonnes conductivités sont également obtenues avec le nitrométhane, le nitroéthane, le DMF, le méthoxyacétonitrile avec des conductivités supérieures à 20 mS.cm^{-1} à 25°C. Tous ces solvants présentent des constantes diélectriques élevées, entre 40 et 20, et des viscosités peu élevées inférieures à 0,8 mPa.s. Mais, comme nous l'avons noté précédemment, certains de ces solvants tels que les dérivés nitrés ont une fenêtre électrochimique inadaptée à l'application supercondensateur.

En tenant compte de la conductivité et du domaine de potentiel électrochimique, l'acétonitrile semble être le meilleur solvant, expliquant le fait que les électrolytes à base d'acétonitrile sont largement utilisés dans la conception des supercondensateurs commerciaux de type EDLC [7, 43, 62, 69].

Cependant, sa toxicité et son inflammabilité en font un solvant dangereux à utiliser. L'inflammabilité d'un solvant est définie par son point éclair. Celui-ci est la température pour laquelle le solvant va émettre des vapeurs, formant avec l'air ambiant un mélange qui va s'enflammer au contact d'une source d'énergie.

L'ACN a donc été remplacé par le PC qui n'est pas toxique mais est moins performant. Afin d'anticiper une potentielle interdiction de ce solvant dans d'autres pays, des études sont menées afin de trouver une alternative à l'ACN. L'une des alternatives au PC, est l'utilisation de l'EC [49]. Comparé au PC, l'EC a une viscosité voisine et une constante diélectrique supérieure, $\epsilon_r = 90$ contre $\epsilon_r = 64$. Mais l'un des inconvénients majeurs de l'EC est sa température de fusion de 37°C. L'addition de sel induit certes une diminution de la température de solidification de l'électrolyte, mais celle-ci reste nettement supérieure à la limite basse d'utilisation des supercondensateurs (- 30°C). L'utilisation de l'EC ne peut donc être envisagée qu'en présence de co-solvant. Ces formulations d'électrolytes ont surtout été développées dans le cadre des électrolytes pour batterie lithium-ion. De nombreuses études portant sur des électrolytes à base de mélanges d'EC et de carbonates linéaires tels que le diméthyle carbonate [70], diéthyle carbonate [71], l'éthylméthyle carbonate [72] ou le propylméthyle carbonate [73] ont été menées.

Pour chaque électrolyte à base de mélange de solvants, un optimum en performance est obtenu pour une composition donnée. Tarascon et al. [70] ont étudié les électrolytes à base de DMC / EC et DMC / PC avec LiPF_6 . Ils ont essayé de trouver le meilleur compromis mobilité / dissociation avec un solvant de forte constante diélectrique (EC ou PC) et un solvant de faible viscosité (DMC). EC / DMC a été évalué comme le meilleur mélange de solvants car il est plus stable en oxydation que PC / DMC. La meilleure conductivité (11 mS.cm^{-1} avec LiPF_6 1 M, à 20°C) est obtenue pour un mélange EC / DMC de (40 / 60) en masse.

Xu et al. [53] ont étudié le domaine de stabilité d'un mélange EC / DMC (50 / 50) avec différents sels d'ammonium (tétraéthyle ammonium et triéthylméthyle ammonium avec différents anions). Avec le TEABF_4 , le domaine de stabilité électrochimique mesuré sur électrode de carbone vitreux à 5 mV.s^{-1} est compris entre 0 et 6,2 V vs Li / Li^+ pour une densité de courant définie à $\pm 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Toutefois, il faut préciser que comparativement aux études menées dans le cadre des batteries au lithium, peu d'études ont été réalisées sur les mélanges de solvants à base d'EC pour les électrolytes des supercondensateurs.

I.3.3. Interactions solvant / soluté

I.3.3.1. Nature et force des interactions soluté / solvant

Les molécules de solvant sont assimilables à des dipôles. Dans le cas d'un sel, le soluté est une espèce ionique. Les interactions entre solvant et sel sont des interactions électrostatiques ion-dipôle. L'énergie de solvation dépend de la force de ces interactions qui sont fortes dans le cas des solutés ioniques. Les interactions ions / solvant sont plus fortes avec les molécules de solvant qui sont directement au contact des ions et forment la sphère de solvation constituée d'un nombre défini de molécules de solvant. Plus l'ion est petit et sa charge élevée, plus l'énergie d'interaction est grande. Dans les électrolytes de supercondensateurs, le sel est un ammonium quaternaire et le cation est volumineux. Les interactions cation / solvant sont donc beaucoup plus faibles que celles mises en jeu avec un sel de lithium dans un électrolyte pour batterie lithium (par exemple EC / PC / DMC 1 / 1 / 3 en volume avec LiPF_6 1 M). Des interactions existent également entre des molécules de solvant éloignées (solvation secondaire) et les ions du sel, les forces de ces interactions sont proportionnelles à l'inverse du carré de la distance soluté-solvant.

Pour un ion donné, la solvation par interaction électrostatique est d'autant plus forte que le moment dipolaire μ du solvant est élevé. Les solvants polaires (l'eau, les solvants contenant les fonctions nitrile, amide, nitro,...) solvatent fortement les ions.

Born [60] a proposé une approche macroscopique de l'énergie de nature électrostatique intervenant dans la solvation d'un ion sphérique de charge z et de rayon r . Le solvant est assimilé à un milieu continu de constante diélectrique ϵ_r par rapport au vide de permittivité diélectrique ϵ_0 . Le travail électrostatique W_{Born} pour transférer une sphère de charge z du vide à un milieu de constante diélectrique ϵ_r est :

$$W_{\text{Born}} = -\frac{e^2 z^2}{8\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Avec : e la charge élémentaire de l'électron,

z la valence de l'ion concerné,

ϵ_0 la permittivité relative du vide,

ϵ_r la constante diélectrique du solvant.

L'énergie mise en jeu par interaction électrostatique ion / solvant est d'autant plus grande que la constante diélectrique du solvant est élevée.

I.3.3.2. Approche de Gutmann

Des interactions spécifiques liées à la nature chimique du solvant et du soluté ont également un effet notable, comme par exemple les liaisons hydrogène qui se forment entre les molécules de solvants protiques et les solutés présentant un ou plusieurs doublets électroniques. Les solvants protiques possèdent par définition un hydrogène labile, donc facilement réductible. Or, les électrolytes de supercondensateurs doivent présenter une large fenêtre de stabilité électrochimique, les solvants protiques sont de ce fait inadaptés.

Par contre, les interactions de type accepteur-donneur de doublet électronique (acide-base de Lewis) peuvent être mises en jeu. Elles correspondent à la formation de liaisons de coordination :

- entre molécules de solvant donneur et soluté accepteur (cation),
- entre molécules de solvant accepteur et soluté donneur (anion).

Un « bon » solvant doit donc avoir des nombres donneur et accepteur élevés pour interagir à la fois avec le cation et l'anion et ainsi permettre la dissolution et la dissociation du sel.

I.3.3.3. Solvants et conductivité

La conductivité d'un électrolyte dépend de deux paramètres qui sont le nombre de porteurs de charge et la mobilité de ceux-ci. Le nombre de porteurs de charge dépend de la concentration en sel et de sa dissociation. En effet, seuls les ions libres, et dans une moindre mesure les agrégats chargés, sont actifs lors du fonctionnement du supercondensateur. La mobilité des ions est, quant à elle, conditionnée par la viscosité de l'électrolyte, en relation avec la viscosité du solvant ou mélange de solvants choisis et des interactions ion / solvant.

Lorsque les solvants sont peu dissociants ou pour des électrolytes très concentrés en sel, il se forme généralement des paires d'ions neutres ne participant pas au transport du courant. Il existe trois types de paires d'ions selon la Figure 11 :

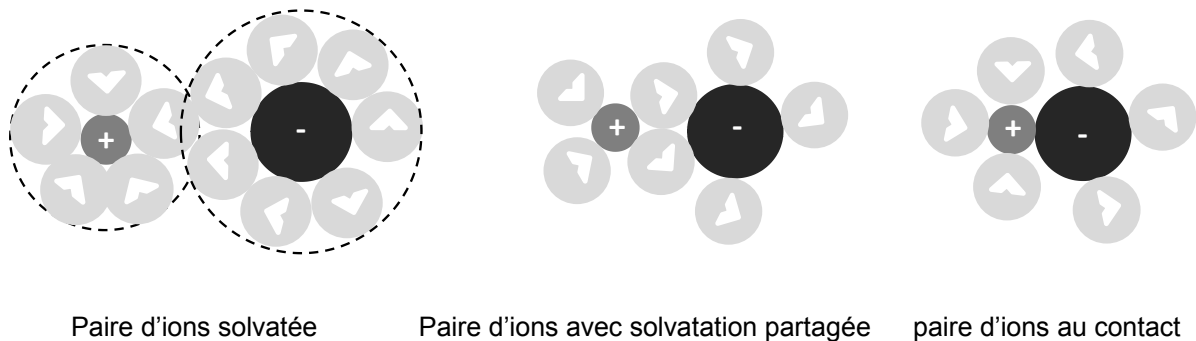


Figure 11 : Types de paires d'ions présents dans les solutions électrolytiques selon [7]

De plus, un solvant peu dissociant peut conduire à la formation d'agrégats, représentés sur la Figure 12. Ces agrégats peuvent être chargés et donc participer aux transports des charges. Toutefois, plus volumineux, leur contribution est plus faible que celle des ions libres solvatés.

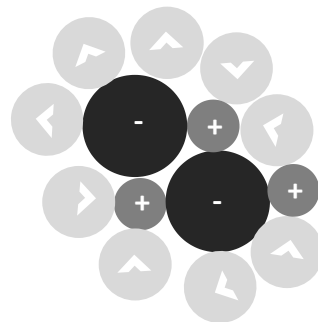


Figure 12 : Schéma d'un agrégat

Bjerrum [74] a démontré que les paires d'ions sont dues à des interactions de type coulombienne. Ainsi, pour un soluté, deux ions de charges contraires z_-e et z_+e sont soumis à une énergie d'interaction attractive $U(r)$ selon l'expression :

$$U(r) = -\frac{z_-z_+e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \text{Équation 5}$$

De plus, il a défini la distance L_B au-delà de laquelle deux ions de charges contraires peuvent être considérés comme des ions libres. Cette distance a pour expression :

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Équation 6}$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann,

T la température.

L'Équation 6 montre clairement que L_B est petite pour un solvant polaire et la formation de paires d'ion est donc peu favorisée.

Chapitre II

Sélection des solvants

Un électrolyte organique est constitué d'un sel dissous dans un solvant ou un mélange de solvants, de polarité élevée. Le choix du solvant est une étape importante car celui-ci va conditionner les performances de l'électrolyte.

La première fonction d'un solvant constituant un électrolyte est de dissoudre les sels en concentration suffisante [49]. La constante diélectrique, les nombres donneur et accepteur du solvant, l'énergie réticulaire du sel vont conditionner les propriétés de dissolution.

Une constante diélectrique élevée permet de diminuer les attractions coulombiennes entre des ions de charge opposée, favorisant la dissociation des ions. Un solvant à forte constante diélectrique présente des groupements polaires tels que des fonctions carbonyle, nitrile, sulfonyle ou éther. La présence de ces groupements polaires ne suffit pas, la conformation de la molécule a également un impact fort sur la constante diélectrique ϵ_r . Ceci est mis en évidence par la formule de Kirkwood [7] :

$$\frac{(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)}{12\pi\epsilon_r} = \frac{N_A}{3k_B T} g\mu^2 \quad \text{Équation 7}$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann,

T la température,

N_A le nombre d'Avogadro,
 g le facteur de Kirkwood,
 μ le moment dipolaire.

Le facteur de Kirkwood est une grandeur liée à l'auto organisation des molécules. Il exprime ainsi les corrélations orientationnelles entre les molécules au sein du solvant [75]. La rotation coordonnée des molécules leur permet de s'aligner au mieux dans le champ électrique appliqué.

La constante diélectrique d'un solvant, grandeur microscopique, dépend donc de l'orientation des molécules de solvant et du moment dipolaire.

Les nombres donneur et accepteur d'un solvant caractérisent la capacité d'un solvant à interagir avec les ions du sel, via des interactions dipôle / ion, entraînant la formation de liaisons de coordination entre les molécules de solvant et le sel [60].

Enfin, le solvant doit être le plus fluide possible afin de faciliter le transport des ions.

II.1. Cahier des charges

II.1.1. Objectifs à atteindre

Un bon solvant d'électrolyte pour supercondensateurs doit répondre aux exigences suivantes [49] :

- Permettre une bonne dissociation et une bonne mobilité des ions.
- Être sécuritaire, non toxique.
- Être stable électrochimiquement.

La toxicité est inhérente au solvant. Elle fait donc partie des premiers critères de sélection des solvants que l'on va étudier. Ce critère de non-toxicité élimine un grand nombre de solvants potentiellement performants (comme par exemple l'adiponitrile dont la constante diélectrique est de 30 et le point éclair de 163°C mais qui est toxique).

La première propriété qui impose que le solvant soit liquide dans une large gamme de température, peut être modulée lors de l'obtention de mélanges de solvants. Nous avons bien sûr tenu compte de cette propriété mais elle n'a pas été rédhibitoire.

Suite à cette première sélection, nous avons mis en place une stratégie d'étude pour sélectionner les solvants pertinents.

II.1.2. Stratégie utilisée

Nous avons, dans un premier temps, évalué les propriétés électrochimiques de différentes familles de solvants : les nitriles, les esters, les amides, les lactones, les carbonates et les urées. Seules les familles de solvants présentant une stabilité électrochimique adaptée à l'application supercondensateur ont été sélectionnées pour une étude approfondie.

Nous avons alors modulé les propriétés fonctionnelles des familles de solvants retenues en leur additionnant des groupes fonctionnels, tels qu'un halogène (Cl ou F) ou une fonction méthoxy, nitrile ou alkyle, Figure 13.

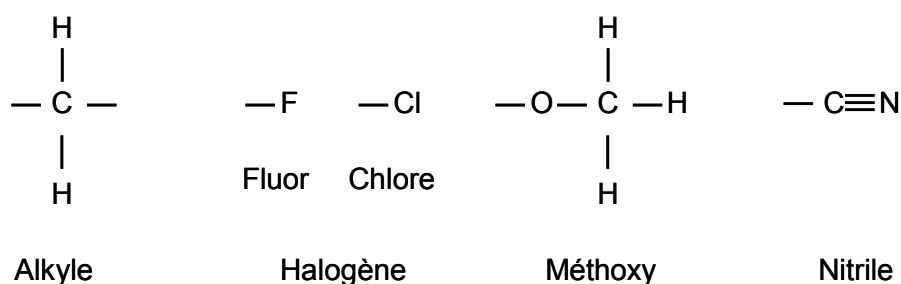


Figure 13 : Schémas des groupes fonctionnels additionnels pour améliorer les propriétés des solvants

Ces groupements ont été sélectionnés au vu de leur impact sur les caractéristiques des solvants, tel que la toxicité et / ou le point éclair. Pour avoir un impact fort sur le point éclair, nous avons privilégié des fonctions polaires. De plus, cette polarité additionnelle devrait permettre de conserver, voire d'augmenter la constante diélectrique et la polarité.

En revanche, l'incorporation de ces groupes fonctionnels ne doit pas compromettre les performances électrochimiques de l'électrolyte correspondant (stabilité électrochimique, conductivité ionique).

II.1.2.1. Relations groupement fonctionnel / propriétés fonctionnelles de l'électrolyte

La mise évidence des relations groupement fonctionnel / propriétés fonctionnelles de l'électrolyte et de leur complexité est présentée sous la forme d'un exemple.

L'acétonitrile (ACN) est le solvant de référence des électrolytes de supercondensateurs. En effet, ces électrolytes présentent d'excellentes performances électrochimiques mais le point éclair de l'acétonitrile est trop faible ($FP = 2^{\circ}\text{C}$ ou 6°C selon la méthode utilisée), d'où des risques d'inflammabilité importants. L'ajout d'une fonction $\text{O}-\text{CH}_3$ sur la molécule d'acétonitrile pour conduire au méthoxyacétonitrile (MA) permet d'augmenter le point éclair d'environ 30°C . Cette augmentation notable est liée aux interactions dipôle / dipôle additionnelles dues à la présence des doublets non liants de l'atome d'oxygène. En comparaison, l'addition de 2 fonctions CH_2 , pour donner le butyronitrile (BuN), n'induisant que des interactions additionnelles de type Van der Waals, a un plus faible impact sur l'augmentation du point éclair, avec une augmentation de 16°C , Figure 14. Pour obtenir une augmentation du point éclair d'environ 30°C , il faut ajouter 3 groupements CH_2 , donnant alors le pentanenitrile. De plus le butyronitrile et le pentanenitrile sont toxiques alors que le méthoxyacétonitrile n'est que nocif.

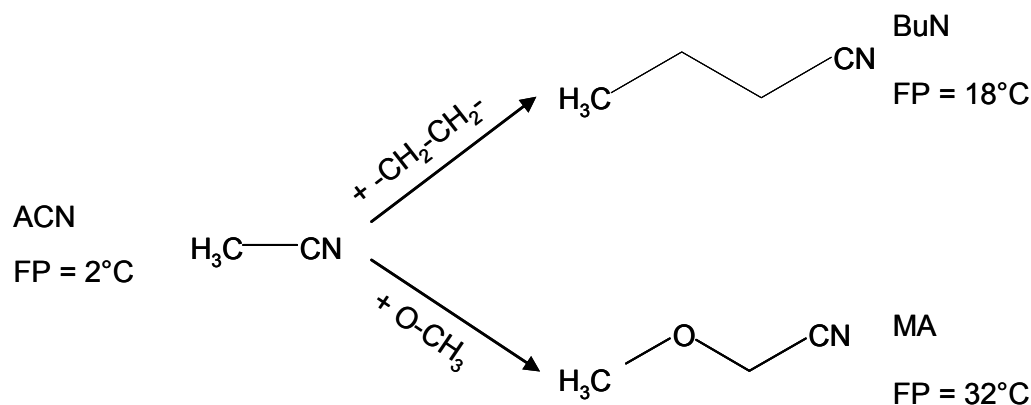


Figure 14 : Exemples d'addition de groupements fonctionnels sur une molécule d'ACN

Mais quel est l'impact de l'addition de ces groupements fonctionnels sur les performances électrochimiques, la stabilité électrochimique et la conduction ionique ?

La réponse à cette question n'est pas instantanée et dépend de la famille de solvants étudiée. En effet, l'impact de ces groupements additionnels sur la polarité et la constante diélectrique (donc sur la dissociation des ions) d'un solvant n'est pas additionnel, la conformation prise par la molécule de solvant a un impact fort sur ces propriétés. Pour exemple, l'addition d'une fonction $\text{O}-\text{CH}_3$, polaire, sur l'acétonitrile, diminue de manière plus importante la constante diélectrique de l'acétonitrile ($\epsilon_r = 36$) que l'incorporation d'un groupement apolaire $(\text{CH}_2)_2$, avec respectivement $\epsilon_r = 21$ et $\epsilon_r = 32$ [76] pour le méthoxyacétonitrile et le butyronitrile. L'incorporation de ces fonctions a également un effet sur la viscosité du solvant. Le méthoxyacétonitrile a une viscosité plus élevée de $0,7 \text{ mPa.s}$

contre 0,5 mPa.s pour le butyronitrile [77]. L'augmentation de viscosité est liée à deux effets : l'augmentation de l'encombrement stérique et les interactions solvant / solvant. Le groupement O-CH₃ induit une plus faible augmentation de volume que le motif (CH₂)₂. Par contre, seul le motif O-CH₃ induit des interactions dipôle / dipôle, ce qui peut expliquer la viscosité plus élevée du méthoxyacétonitrile. Ces deux propriétés, constante diélectrique et viscosité, conditionnent les propriétés de conduction ionique.

Les fonctions additionnelles vont également modifier la stabilité électrochimique des solvants. D'un point de vue thermodynamique, un groupement donneur d'électron devrait déplacer les potentiels de réduction et d'oxydation du solvant vers les plus faibles valeurs de potentiel, augmentant sa stabilité en réduction et diminuant celle en oxydation. Un groupement accepteur d'électrons va avoir l'effet opposé. Il est cependant impossible de prévoir le déplacement en potentiel, celui-ci va dépendre de l'ensemble des fonctions du solvant.

II.1.2.2. Electrolytes de référence

Peu d'études ont été menées sur les électrolytes pour supercondensateurs car, jusqu'alors, l'acétonitrile répondait parfaitement au cahier des charges. Cependant, à cause de son inflammabilité, il doit être remplacé par un solvant plus sécuritaire ; d'autres solvants ont donc été envisagés.

L'acétonitrile, le sulfolane, les carbonates d'éthylène et de propylène sont les solvants les plus couramment utilisés dans les électrolytes de supercondensateurs [43, 78]. Leurs propriétés physico-chimiques sont reportées dans le Tableau 5 (T_{fu} = température de fusion, $T_{éb}$ = température d'ébullition, FP = point éclair, ϵ_r = constante diélectrique, μ = moment dipolaire). Les sigles de toxicité sont définis dans le chapitre V, paragraphe V.1.1.2.

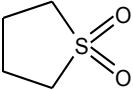
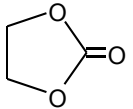
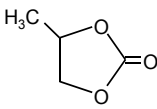
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	ε _r	μ (D)	Toxicité
Acétonitrile ACN	<chem>H3C-CN</chem>	-49 ^a	82 ^a	2	0,3 ^a	36 ^a	3,95 ^c	F, Xn
Sulfolane S		28	287	177	10,0 (30°C) ^a	43 (30°C) ^a	4,68 ^c	Xn
Ethylène carbonate EC		36	244	143	1,96 (40°C)	90 (25°C) ^b	4,61 ^b	Xi
Carbonate de propylène PC		-49 ^a	242 ^a	132	2,5 ^a	65 ^a	4,81 ^b	Xi

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des solvants de référence à 25°C (sauf précision contraire) a = ref [43] b = ref [49] c = ref [79]

Les carbonates d'éthylène et de propylène ont des constantes diélectriques très élevées et de forts moments dipolaires. Par contre, ils possèdent une forte viscosité. Le sulfolane est le plus visqueux de tous les solvants de référence, sa viscosité est environ 2 fois supérieure à celle de l'EC. Il présente un fort moment dipolaire, équivalent à ceux des carbonates cycliques. Par contre, sa constante diélectrique est inférieure, avec une valeur de $\epsilon_r = 43$ contre $\epsilon_r = 90$ pour l'EC. L'acétonitrile présente de très bonnes caractéristiques. Il possède en effet une très faible viscosité, une constante diélectrique et un moment dipolaire certes inférieurs à ceux des solvants cycliques de référence mais suffisants pour une bonne dissociation des sels d'ammonium. L'acétonitrile est, de ce fait, le solvant permettant d'obtenir les meilleures performances en termes de conductivité, et cela notamment aux basses températures. Ses seuls inconvénients sont sa nocivité et son faible point éclair.

Nos études sur la stabilité électrochimique des solvants ont été réalisées en utilisant le tétraéthylammonium de tétrafluoroborate, sel le plus couramment utilisé dans les supercondensateurs [68] (chapitre I, paragraphe I.3.1).

II.2. Investigations électrochimiques : étude du domaine de stabilité électrochimique

L'application supercondensateur, impose un large domaine de stabilité électrochimique à l'électrolyte. En effet, la puissance du supercondensateur est proportionnelle au carré de la tension en charge de celui-ci. Les deux électrodes (positive et négative) de carbone étant quasi-identiques, il est convenu que le domaine de stabilité de l'électrolyte doit être compris entre $\pm 2,0$ V vs Ag / AgCl et donc entre + 1,7 et - 2,3 V vs Ag / AgNO₃ [80].

L'électrolyte étant composé d'un solvant et d'un sel d'ammonium, ces deux composants peuvent limiter la fenêtre de stabilité électrochimique. La stabilité électrochimique des électrolytes est fortement diminuée si les solvants et sels utilisés ne présentent pas une pureté très élevée (supérieure à 99,9% pour les sels et à 99,99 % pour les solvants). Les différents solvants évalués ont, de ce fait, été distillés et stockés sur tamis moléculaire en boîte à gants.

Dans un premier temps, nous allons étudier la stabilité du tétraéthylammonium de tétrafluoroborate, TEABF₄. La deuxième partie sera consacrée aux différents solvants étudiés.

Toutes les mesures expérimentales de potentiel se font par rapport à la référence Ag / AgNO₃ dans l'acétonitrile. Pour avoir les valeurs de potentiels versus l'électrode standard à hydrogène, il faut ajouter 542 mV à la valeur de potentiel [80]. Par la suite, toutes les valeurs de potentiels seront définies par rapport à l'électrode de référence Ag / AgNO₃ dans l'acétonitrile.

Dans certains cas, le solvant sera étudié en milieu acétonitrile et donc, la fenêtre de stabilité électrochimique tiendra compte de celle du solvant et de celle de l'ACN.

Nos études ont été réalisées sur des électrodes de platine et de carbone vitreux. Dans la plupart des cas étudiés, le comportement électrochimique des électrolytes dépend peu du matériau d'électrode et de la vitesse de balayage (vitesses utilisées : 10 et 100 mV.s⁻¹). Dans ce contexte, seules les courbes acquises sur Pt à $v = 10$ mV.s⁻¹ seront présentées sauf indication contraire.

II.2.1. Sel

La stabilité du TEABF₄ a été évaluée dans l'acétonitrile, qui présente une large fenêtre de stabilité électrochimique (chapitre V, paragraphe V.2.2.2). L'oxydation irréversible de

l'acétonitrile et / ou du TEABF₄ est observée vers 2,7 V vs Ag / AgNO₃ (Figure 15). Cependant, dès 2 V vs Ag / AgNO₃, une vague d'oxydation est observée, avec une densité de courant voisine de 0,8 mA.cm⁻². Ce faible courant d'oxydation ne peut être lié qu'à l'oxydation d'une impureté présente dans le sel ou l'acétonitrile. Cette réponse électrochimique étant présente dans les différents électrolytes testés, nous l'avons attribuée à l'impureté du sel. En effet, la pureté de ce sel la plus élevée disponible commercialement est de 99,0 %. Afin d'augmenter cette pureté, nous avons mis en place un protocole de purification (chapitre V, paragraphe V.1.2) qui nous a permis d'améliorer significativement la pureté de ce sel sans toutefois parvenir à éliminer la totalité de l'impureté.

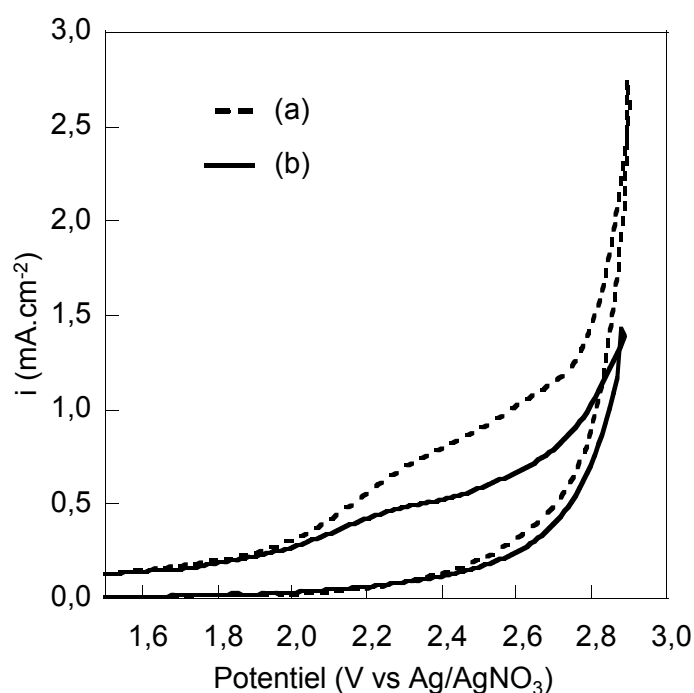


Figure 15 : Voltampérogrammes (sur platine, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹) contrôlant l'état de purification du sel : a) l'électrolyte brut, (b) l'électrolyte dont le sel a été purifié

Ainsi, pour comparer les potentiels d'oxydation et de réduction des différents solvants étudiés, une limite arbitraire en densité de courant de $\pm 1 \text{ mA.cm}^{-2}$ a été fixée. Cette limite a été fixée selon deux critères : une valeur de densité faible pour définir le potentiel de début d'oxydation, mais une valeur supérieure au courant d'oxydation d'impuretés éventuellement présentes.

Les voltampérogrammes de la Figure 15 montrent l'effet de la purification du sel sur la réponse électrochimique de l'électrolyte. La recristallisation du sel dans le dichloro-1,2

éthane permet de diminuer de manière notable l'impureté. En effet, l'électrolyte utilisant ce sel purifié présente un courant d'oxydation, associé à l'impureté, environs deux fois plus faibles. L'élimination partielle de cette impureté permet de définir de manière précise à 2,8 V le début de l'oxydation de l'électrolyte.

Selon Suarez et al. [81] le processus d'oxydation observé à 2,8 V vs Ag / AgNO₃ de l'électrolyte est attribué à l'oxydation de l'anion BF₄⁻, selon la réaction :



En réduction, le mur observé à -2,50 V vs Ag / AgNO₃ pourrait correspondre à la réduction de l'anion BF₄⁻ [82].

II.2.2. Etude de la stabilité électrochimique des solvants

II.2.2.1. Les solvants à fonction nitrile

L'acétonitrile (ACN) et le benzonitrile (BN) ont été étudiés, tandis que le propionitrile, de par sa haute toxicité, et le dicyanopentane pour son mauvais pouvoir de solubilisation du TEABF₄ et sa forte viscosité ont été écartés. Les propriétés de ces solvants sont présentées dans le Tableau 6.

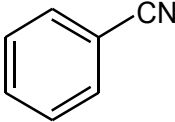
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s) A 25°C	ε _r	μ (D)	Toxicité
Acétonitrile ACN	<chem>H3C-CN</chem>	-49 ^a	82 ^a	2	0,3 ^a	36 ^a	3,95 ^c	F, Xn
Benzonitrile BN		-13	191	70	1,237 ^d	25,20 ^c	4,28 ^c	Xn

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques des solvants à 25°C (sauf précision contraire) a = ref [4] b = ref [3] c = ref [6] d = ref [83] e = ref = [84]

Le BN et l'ACN (Figure 16) présentent des valeurs de constante diélectrique relativement élevées et des viscosités à 25°C de 0,3 mPa.s pour l'ACN et de 1,2 mPa.s pour le BN.

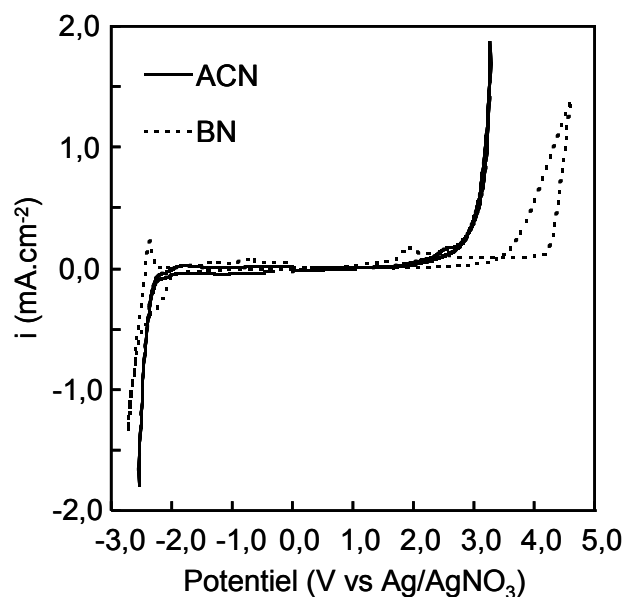


Figure 16 : Voltampérogrammes de l'ACN + TEABF₄ 1 M et du BN + TEABF₄ 1 M

Concernant l'acétonitrile, comme évoqué précédemment, il possède en présence de TEABF₄ une très grande fenêtre de stabilité électrochimique (3,2 / - 2,5 V). Il est nécessaire de préciser que cette fenêtre expérimentale n'est pas celle attendue d'un point de vue thermodynamique. Théoriquement, l'ACN devrait être très facilement réductible (grâce à la présence de la fonction nitrile, attracteur d'électron). La valeur du potentiel standard E^0 de réduction de l'ACN a été estimée à - 0,69 V vs ECS [85]. En conséquence, le comportement électrochimique observé doit tenir compte également des aspects cinétiques (adsorption,...) qui peuvent décaler très fortement le processus de transfert d'électron (vers les potentiels négatifs pour la réduction et vers les potentiels positifs pour l'oxydation).

Les aspects cinétiques doivent donc être pris en compte pour analyser le comportement électrochimique des différents solvants étudiés dans ce chapitre. Cet aspect cinétique est bien sûr dépendant de la nature de l'électrode.

Dans le domaine cathodique, les deux solvants ACN et BN ont un comportement similaire avec un processus de réduction se situant vers - 2,5 V. En revanche, le BN semble être beaucoup plus stable vis-à-vis de l'oxydation que l'ACN.

Toutefois, d'après la littérature, l'oxydation concerne l'anion BF₄⁻. En conséquence, cette différence de comportement est probablement due à des phénomènes de surtension ou d'adsorption en accord avec l'allure de la courbe anodique et la comparaison des courbes acquises sur platine et carbone vitreux (Figure 17).

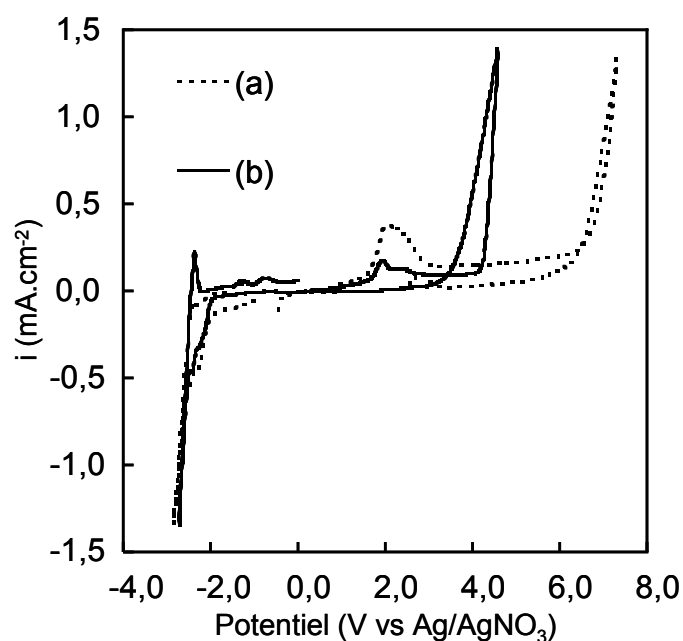


Figure 17 : Voltampérogrammes de BN + TEABF₄ 1 M (a) sur électrode de carbone vitreux et (b) sur platine

II.2.2.2. Les solvants azotés : amides et urées

Des solvants présentant des fonctions polaires de type sulfone, amide et urée ont été testés. Ces solvants présentent des valeurs de constante diélectrique et de moment dipolaire très élevées (Tableau 7) ce qui devrait permettre une bonne solubilisation et dissociation de TEABF₄. De plus, leurs valeurs de température d'ébullition et de point éclair sont très élevées, en accord avec le cahier des charges préalablement défini.

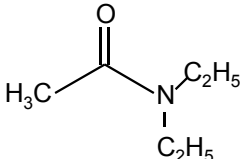
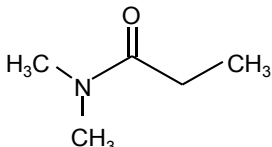
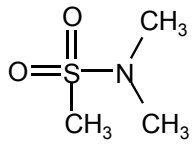
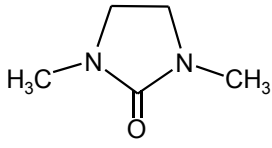
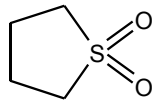
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	ε _r	μ (D)	Toxicité
Diéthyle acétamide DEA			186	76		31,33 (20°C) ^c	3,81 ^c	Xn
Diméthyle propionamide DMP		- 45	175	62		33,08 (20°C) ^c	3,78 ^c	Xn
Diméthyle méthane sulfonamide DMMS		49	166 (760 mmHg)	54				Xi
1,3 diméthyle 2 imidazolidinone 1,3D2I			225	102	1,944	38 ^a		Xn
Sulfolane S		28	287	177	10,0 (30°C) ^a	43 (30°C) ^a	4,68 ^c	Xn

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques des solvants de référence à 25°C (sauf précision contraire) a = ref [4] b = ref [3] c = ref [6]

Nous avons comparé le comportement électrochimique des solvants présentant les fonctions amides et urées à l'acétonitrile.

II.2.2.2.a. Etudes des fonctions amides

La signature électrochimique du DEA et du DMP est présenté dans la Figure 18.

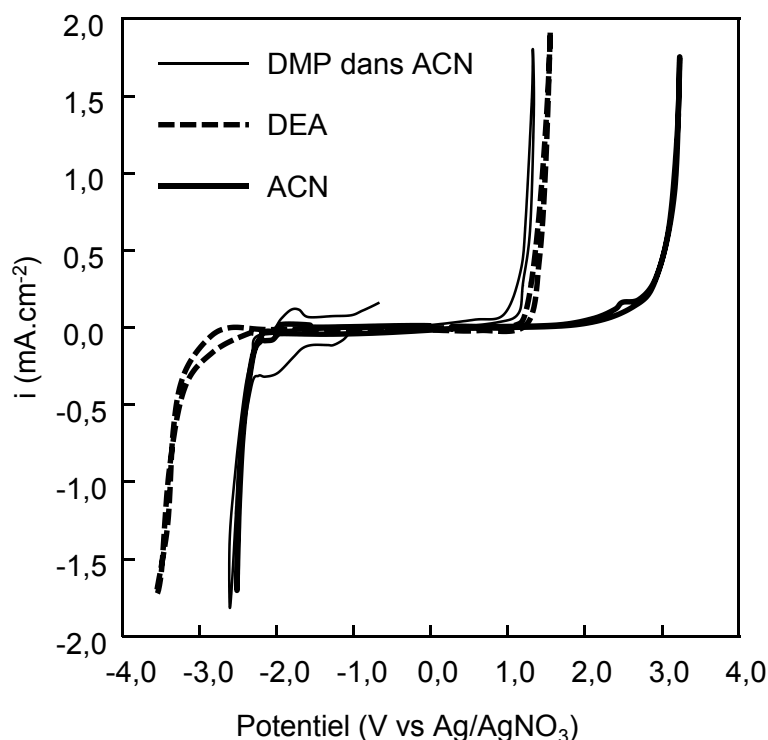


Figure 18 : Voltampérogrammes du DEA dans ACN + TEABF₄ 1 M, de l'ACN + TEABF₄ 1 M et du DMP + TEABF₄ 1 M

Concernant le DEA et le DMP, ces deux solvants sont chimiquement relativement proches et devraient donc présenter un comportement électrochimique similaire, en précisant que dans le cas du DMP, le TEABF₄ n'étant pas suffisamment soluble, l'étude de ce solvant a été effectuée en milieu ACN.

Un comportement similaire pour les deux solvants est observé dans le domaine anodique, avec un potentiel d'oxydation des deux solvants voisin de 1,4 V significativement plus faible que celui de l'ACN, en accord avec le plus fort effet attracteur d'une fonction nitrile comparativement à une fonction amide.

Ue et al. [43] ont étudié les amides par voltammétrie cyclique. Ils ont aussi observé, pour le N, N diméthylformamide (DMF) avec du TEABF₄ 0,65 M, une oxydation à bas potentiel, 1,6 V vs ECS. Ils attribuent cette instabilité à la présence du doublet non liant de l'atome d'azote, facilement oxydable.

Concernant la limite de stabilité électrochimique en réduction, le DEA est plus difficilement réductible que l'ACN. Compte tenu que le domaine anodique pour l'ACN est limité par la réduction de BF₄⁻, cette plus grande stabilité électrochimique de DEA est probablement due à des phénomènes cinétiques (adsorption et / ou passivation couplé au transfert d'électron).

En ce qui concerne DMP, puisque cette étude a été investiguée en présence d'ACN, la fenêtre en réduction est limitée par ce co-solvant.

II.2.2.2.b. Etude de la fonction urée

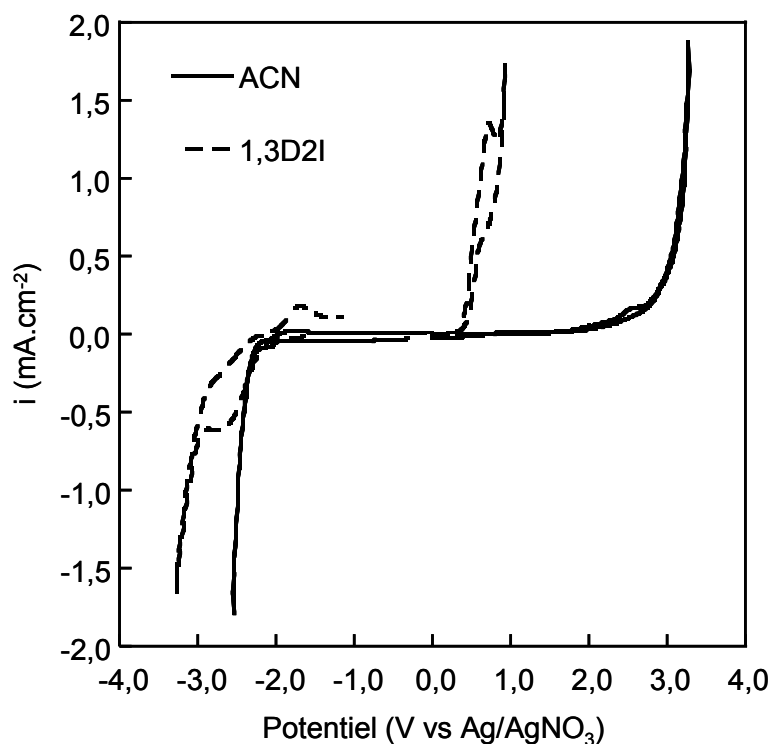


Figure 19 : Voltampérogrammes de 1,3D2I + TEABF_4 1 M et de l'ACN + TEABF_4 1 M

Concernant le 1,3 diméthyle 2 imidazolidinone, son potentiel d'oxydation est de l'ordre de 0,6 V significativement plus faible que celui de l'ACN. Cette instabilité est probablement due à la présence d'un doublet non liant sur les deux atomes d'azote [43] comme évoqué précédemment pour le DMF.

Concernant la limite de stabilité électrochimique en réduction, le 1,3D2I est réduit pour un potentiel voisin de celui de l'ACN.

II.2.2.2.c. Etude de la fonction sulfone

Le DMMS est solide à température ambiante, il a donc été mélangé à l'ACN pour cette étude (10 % en volume de DMMS dans ACN). La signature électrochimique de ce solvant est ensuite comparée au S dans la Figure 20.

La présence de l'azote donneur d'électron devrait contribuer à une plus grande stabilité vis-à-vis de la réduction. Mais évidemment, compte tenu que le DMMS a été étudié en présence d'ACN, ce solvant limite la fenêtre en réduction.

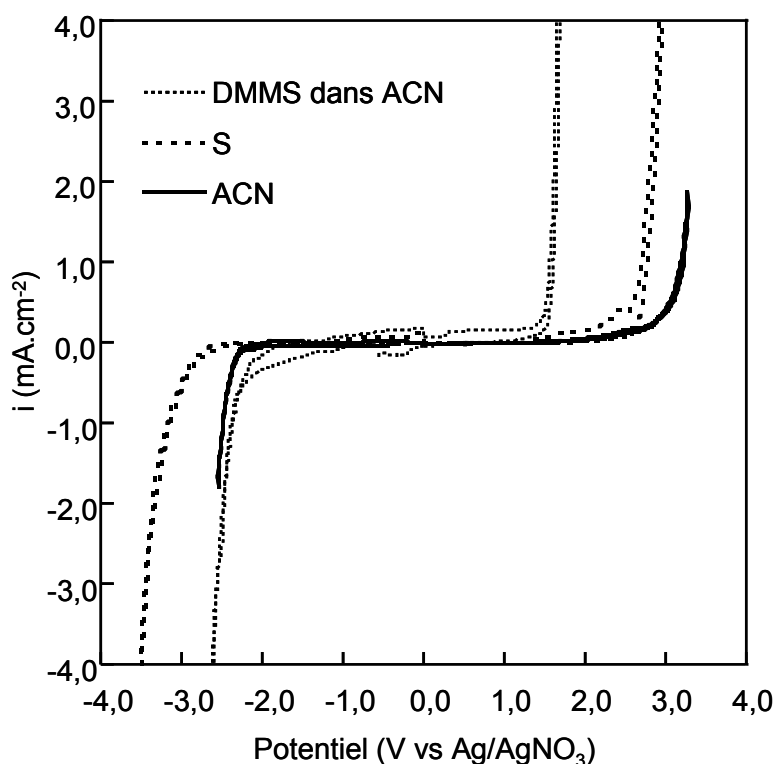
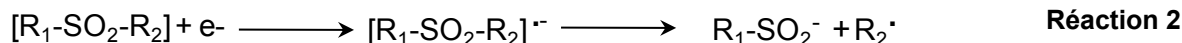


Figure 20 : Voltampérogrammes de DMMS dans ACN + TEABF₄ 1 M, de S + TEABF₄ 1 M et de l'ACN + 1 M TEABF₄

Dans le domaine anodique, le S présente une plus grande stabilité que le DMMS. La faible stabilité électrochimique en oxydation à 1,6 V du DMMS est probablement liée à l'oxydation de la fonction sulfonamide. Le doublet non liant de l'azote peut facilement céder un électron lors de l'oxydation de la molécule. Le potentiel d'oxydation de la fonction sulfonamide, DMMS, est plus élevé de 300 mV de celui de la fonction acétamide, DMP (Figure 18). Cet écart s'explique par le caractère attracteur d'électron plus élevé du groupement sulfone par rapport au groupe carbonyle.

Concernant la réduction, le soufre étant à un de ses plus hauts degrés d'oxydation, il était attendu que les sulfones soient relativement peu stables vis-à-vis de la réduction. Cependant, en accord avec la littérature, expérimentalement les deux composés présentent une excellente tenue en réduction.

La réduction de ce type de fonction conduit transitoirement à un radical anion qui, peu stable, par une rupture de la liaison C-S, conduit à la formation d'un sulfinat et d'un radical alkyle selon la Réaction 2.



La réduction du sulfolane est observée à - 3,4 V. Cette valeur de potentiel est plus négative que celle déterminée pour la méthyle phényle sulfone (- 2,7 V) [86], en accord avec la plus faible stabilité du radical électrogénéré.

II.2.2.3. Les solvants à base de fonctions ester et carbonate

Ces solvants ont été choisis pour leur relatif haut point d'ébullition et leur faible nocivité. Nous avons exclu l'acétate de méthyle et le diméthyle carbonate, trop volatils. La γ -butyrolactone est un solvant ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes mais du fait qu'il peut être détourné en drogue, son utilisation devrait être interdite. Notre étude a donc porté sur la γ -valérolactone (GV), solvant de structure proche.

Le PC et la GV présentent des viscosités élevées mais des valeurs de constante diélectrique relativement hautes. A l'inverse, l'éthyle méthyle carbonate (EMC) et l'acétate éthyle (AE) présentent de faibles viscosités associées à de faibles valeurs de ϵ_r (Tableau 8). La comparaison du comportement électrochimique de ces quatre solvants permettra, d'une part de juger de la stabilité de la fonction carbonate comparativement à une fonction ester et, d'autre part, de l'incidence de l'intégration de ses fonctions dans un cycle.

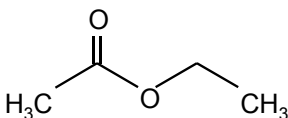
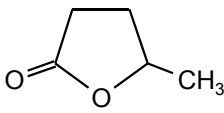
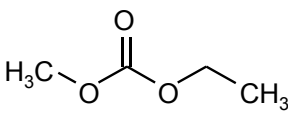
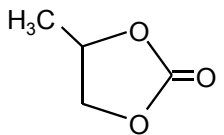
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	ϵ_r	μ (D)	Toxicité
Acétate d'éthyle AE		- 84	77	- 3	0,449 (20°C)	6		F, Xi
γ -valérolactone GV		- 31	207	81	2,18	32 ^d		Xi
Ethyle méthyle carbonate EMC		- 14,5	107	27	0,7	3		F
Carbonate de propylène PC		- 49 ^a	242 ^a	132	2,5 ^a	65 ^a	4,81 ^b	Xi

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des solvants de référence à 25°C (sauf précision contraire) a = ref [4] b = ref [3] c = ref [6] d = ref [87]

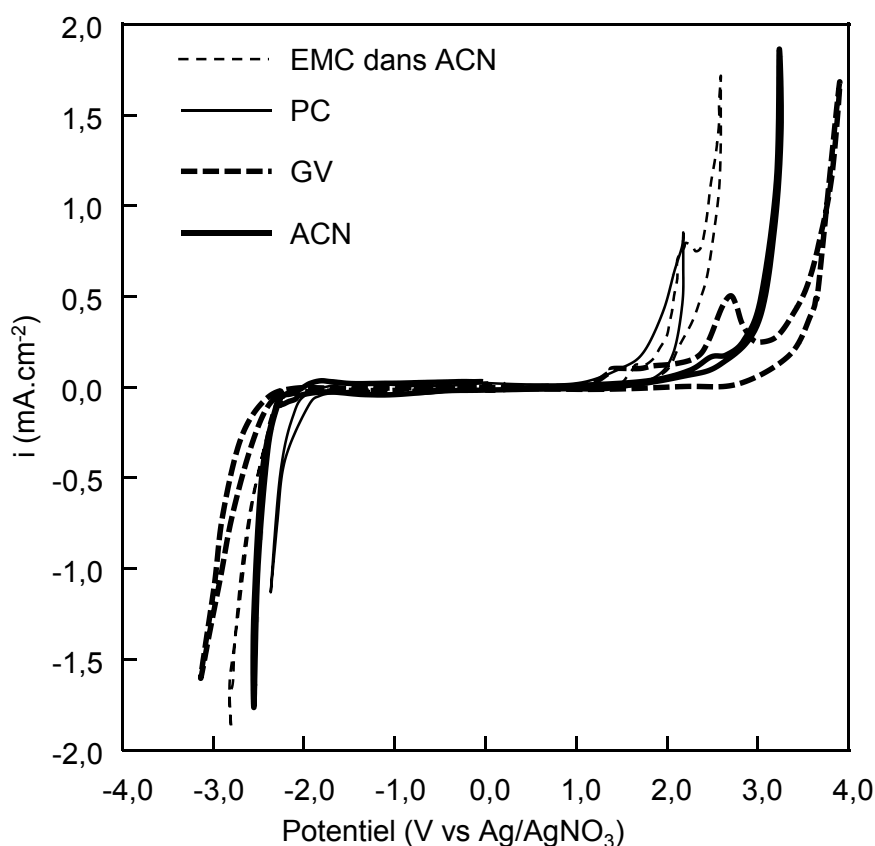
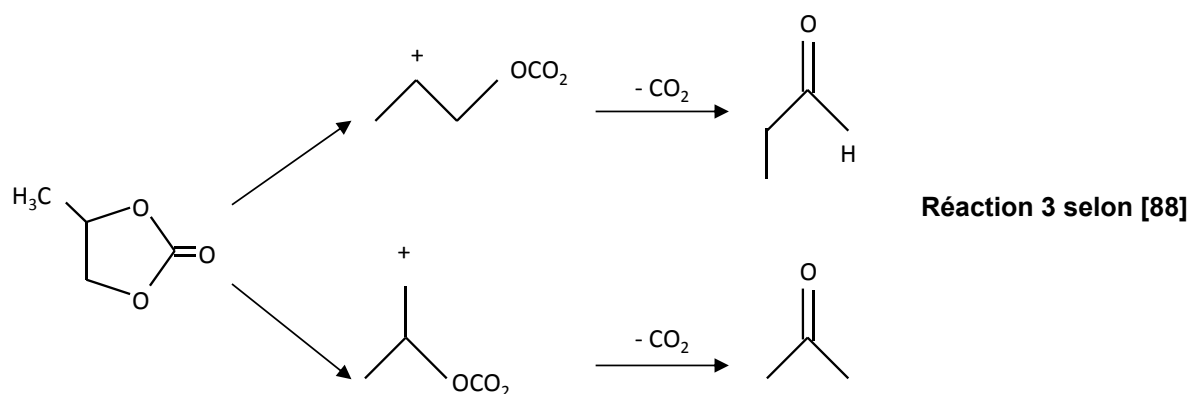


Figure 21 : Voltampérogrammes d'EMC dans ACN + TEABF₄ 1 M, de PC + TEABF₄ 1 M, de GV + TEABF₄ 1 M et de l'ACN + TEABF₄ 1 M

Concernant les carbonates, on observe que l'EMC présente une plus grande stabilité en oxydation et en réduction que le PC. Cette différence de comportement entre carbonate cyclique et linéaire peut être due à des phénomènes de surtension ou à la tension de cycle (PC). Cette différence est en accord avec les données reportées dans la littérature : le PC s'oxyde vers 6,6 V vs Li / Li⁺, alors que les carbonates linéaires s'oxydent vers 6,7 V vs Li / Li⁺ [63].

Le PC s'oxyde par transfert d'un électron, induisant l'ouverture du cycle et la formation d'un radical cation [88] qui se dégrade en éliminant une molécule de CO₂ (Réaction 3).



Le mécanisme d'oxydation des carbonates linéaires est bien différent et induit la formation de polymères et l'absence de dégagement de CO_2 [89].

La GV présente une très large fenêtre de stabilité redox, plus importante que celle observée pour l'ACN (Figure 21). L'acétate d'éthyle présente une stabilité en oxydation moins bonne que celle obtenue avec la GV, avec une oxydation obtenue à un potentiel légèrement supérieur à 5 V vs Li / Li^+ sur une électrode de platine [90].

Il est difficile de comprendre cette très grande différence de potentiel d'oxydation entre l'AE et la GV. Toutefois, l'examen de la courbe de la GV montre un pic d'oxydation à 2,5 V qui pourrait correspondre, soit à une impureté compte tenu de son amplitude, soit à un processus centré sur la GV couplé à un phénomène de passivation. Dans ces conditions, l'estimation du domaine de stabilité de la GV est difficile à déterminer précisément. Toutefois, il nous semble pertinent de proposer que ce système à 2,5 V soit représentatif de la signature redox du solvant. En effet, AE et GV, compte tenu de leur structure, devraient avoir des comportements anodiques similaires.

Du côté cathodique, le mur de réduction de l'AE est obtenu à 0,9 V vs Li / Li^+ (- 2,7 vs $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$) [90], valeur équivalente à ce qui a été obtenue pour le GV.

Expérimentalement, les fonctions esters et carbonates ont des stabilités redox similaires qui rendent intéressants les solvants EMC et GV pour une application supercondensateur.

II.2.2.4. Effets des groupements fonctionnels additionnels

II.2.2.4.a. Intégration d'une fonction nitrile

Les propriétés physico-chimiques des solvants étudiés sont rassemblées dans le Tableau 9.

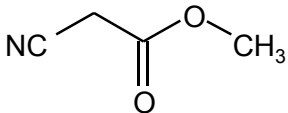
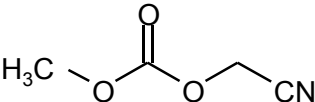
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	ε _r	μ (D)	Toxicité
Méthyle cyano acétate MCA		- 13	205	113				Xi
Acétonitrile méthyle carbonate ACNMC								Synthétisé au laboratoire

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques des solvants étudiés à 25°C (sauf précision contraire)

L'intégration d'une fonction nitrile devrait avoir plusieurs conséquences :

- L'augmentation du point éclair et de la température d'ébullition.
- L'augmentation de la constante diélectrique du solvant.

Cette étude a été menée sur des solvants à fonction ester ou carbonate.

Les deux solvants étudiés, méthyl cyano acétate, MCA (commercial) et acétonitrile méthyle carbonate, ACNMC (synthétisé au laboratoire), seront comparés à des solvants de structures proches et sans fonction nitrile, respectivement à l'AE et l'EMC.

II.2.2.4.a.1. Intégration d'une fonction nitrile sur un solvant à base de carbonate

Compte tenu de la faible quantité d'ACNMC synthétisé, l'étude a été conduite en milieu ACN.

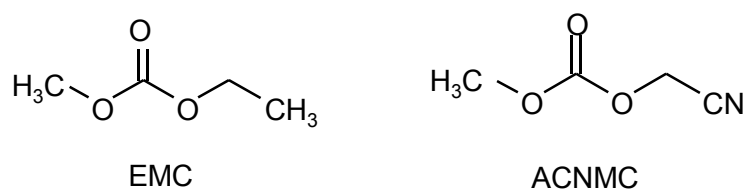
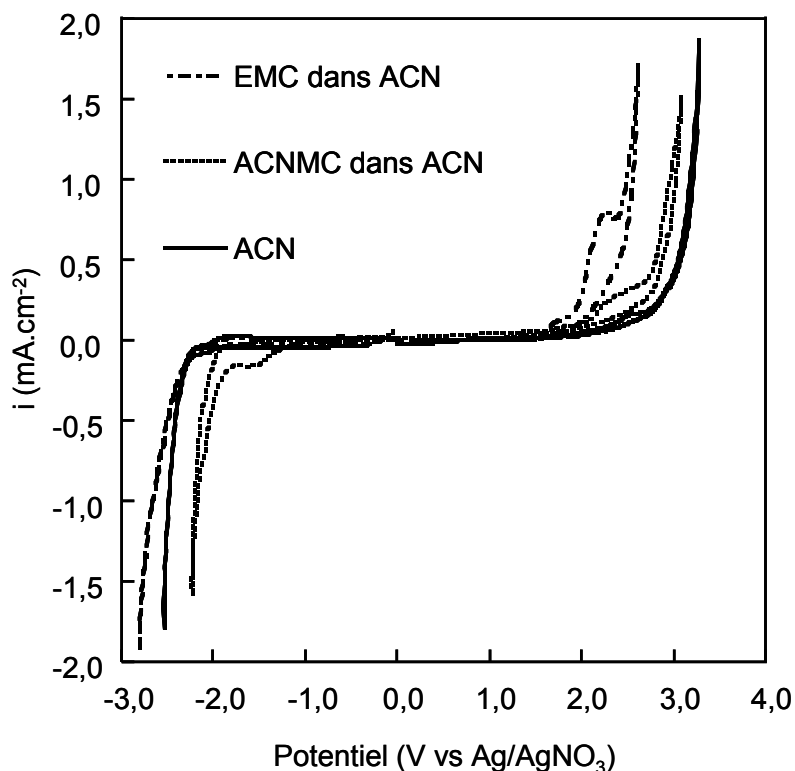


Figure 22 : Schéma des molécules d'EMC et d'ACNMC

Figure 23 : Voltampérogrammes d'EMC dans ACN + TEABF₄ 1 M et d'ACNMC dans ACN + TEABF₄ 1 M

Les deux courbes de l'ACNMC et l'EMC sont superposables par une translation d'environ 500 mV. On remarque une meilleure tenue en oxydation de l'ACNMC comparativement à l'EMC, en accord avec l'intégration d'un groupement nitrile attracteur ($-C\equiv N$), qui conduit en parallèle à une plus faible stabilité en réduction de l'ACNMC.

II.2.2.4.a.2. Intégration d'une fonction nitrile sur un solvant à fonction ester

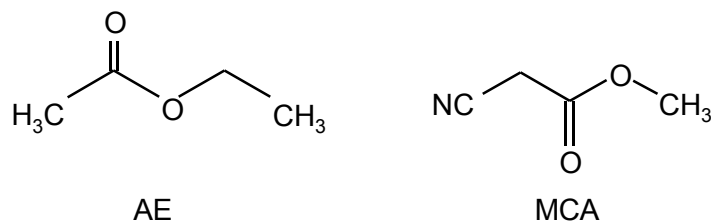
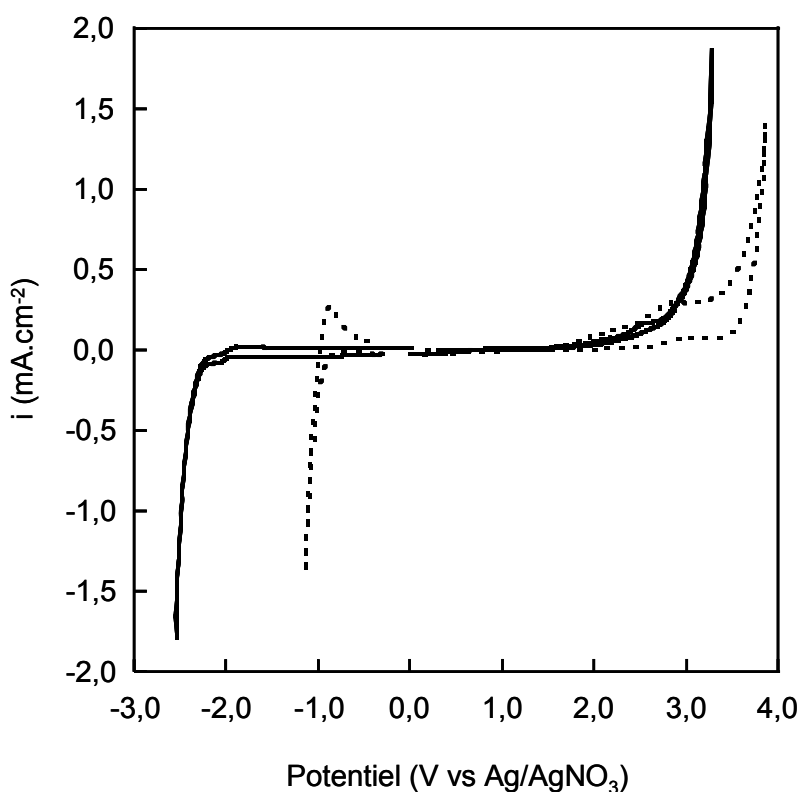


Figure 24 : Schéma des molécules de MCA et d'AE

Concernant le MCA, il montre une très bonne stabilité en oxydation (Figure 25). Cependant, l'allure de la courbe dans le domaine cathodique est très proche de celle observée pour le GV avec l'observation d'un pic de faible amplitude à 2,5 V. Comme pour la GV, nous pouvons suggérer que ce pic corresponde à la signature du solvant (associé probablement à un phénomène de passivation). Concernant la fenêtre en réduction, elle est fortement limitée, le MCA se réduisant dès - 1 V (Figure 25).

Figure 25 : Voltampérogrammes du MCA + TEABF₄ 1 M et d'ACN + TEABF₄ 1 M

Cette faible stabilité vis-à-vis de la réduction est liée au caractère acide de la fonction alkyle (-CH₂) comprise entre deux fonctions attractives nitrile (-C≡N) et carbonyle (-C=O). Ceci

rend le proton labile qui devient alors facilement réductible. Ceci est confirmé par l'examen du comportement de ce solvant sur carbone vitreux où l'on observe un fort déplacement vers les potentiels négatifs de ce processus en réduction.

L'incidence de l'addition d'une fonction nitrile est significativement différente selon qu'elle concerne les carbonates ou les esters. Les effets les plus importants sont observés dans le domaine cathodique qui est limité par la réduction du proton acide vicinal à la fonction nitrile. Sachant que la fonction carbonate est moins attractrice que la fonction ester, l'acidité du proton est plus faible. Ceci contribue donc à la plus grande stabilité de l'ACNMC comparativement au MCA.

La fonction nitrile a une très bonne stabilité vis-à-vis de l'oxydation. Cette fonction est intéressante pour le solvant ACNMC pour une application supercondenseur. En revanche, pour le MCA, la présence d'un hydrogène labile rend instable ce solvant en réduction.

II.2.2.4.b. Intégration d'un halogène

Les propriétés physico-chimiques des solvants étudiés sont rassemblées dans le Tableau 10.

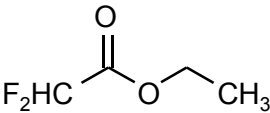
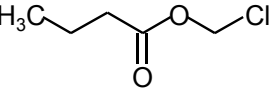
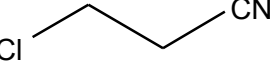
Solvant	Structure	T _{fu} (°C)	T _{éb} (°C)	FP (°C)	Toxicité
Ethyldifluoro acétate EDFA		- 84	100	25	F
Chlorométhyle butyrate CIMB			150 (993 mbar)	55	C
Chloropropionitrile CIP		- 50	175	83	T

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des solvants

L'intégration d'un élément halogène, tel que le fluor, sur une molécule de solvant devrait augmenter notablement le point éclair [91].

II.2.2.4.b.1. Fluorure

Dans un premier temps, nous allons comparer l'AE à son dérivé difluoré : l'éthyldifluoro acétate EDFA (Figure 26).

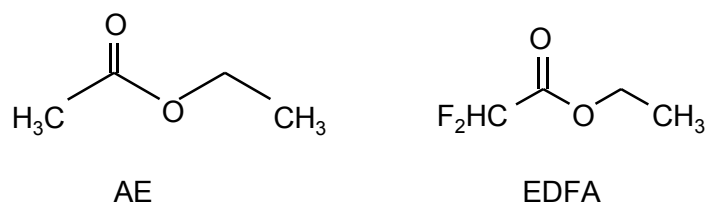


Figure 26 : Schéma des molécules d'AE et d'EDFA

Deux atomes de fluor inductif attracteur devraient permettre d'augmenter la stabilité en oxydation. Il faut noter que la faible solubilité de TEABF₄ dans l'EDFA nous a amenés à réaliser cette étude en présence de TEABF₄ 0,1 M (Figure 27).

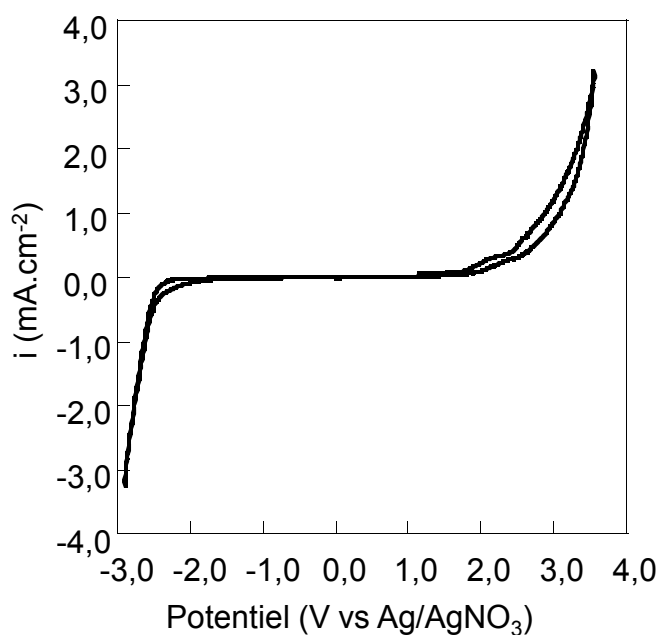


Figure 27 : Voltampérogramme d'EDFA + TEABF₄ 0,1 M

On remarque que la tenue en réduction n'est pas modifiée par la présence des deux atomes de fluor. La stabilité en oxydation de l'EDFA est très bonne, avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V.

II.2.2.4.b.2. Chlorure

Nous avons étudié le comportement du chloropropionitrile (CIP) et du chlorométhylbutyrate (CIMB), deux solvants commerciaux (Figure 28) comparativement respectivement à l'AE et l'ACN. Les résultats sont présentés Figure 29.

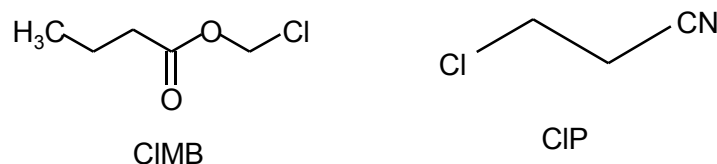


Figure 28 : Schéma des molécules de CIMB et CIP

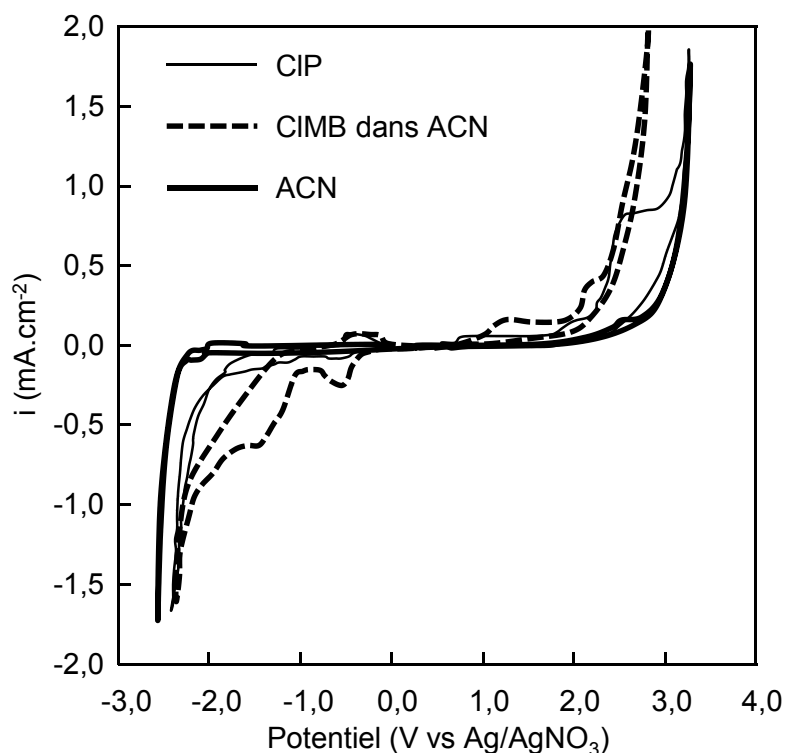
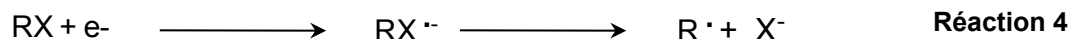


Figure 29 : Voltampérogrammes de CIMB dans ACN + TEABF₄ 1 M, de CIP + TEABF₄ 1 M et de l'ACN + TEABF₄ 1 M

Vis-à-vis de l'oxydation, ces deux solvants présentent une stabilité moins bonne que celle de l'ACN, avec une diminution de la fenêtre anodique de l'ordre de 500 mV. La stabilité en oxydation du CIMB est similaire à celle de l'acétate d'éthyle [90].

L'addition d'une fonction chlorure conduit généralement à une plus faible stabilité en réduction, probablement due à la relative faible force de la liaison C-Cl. Il est convenu dans

la littérature que la réduction conduit à la libération de l'anion Cl^- car le radical anion électrogénéré n'est pas stable [92], (Réaction 4).



CIMB montre des processus de réduction irréversibles et lent dès $-0,4 \text{ V}$, alors que pour le CIP, le processus de réduction s'opère à un potentiel supérieur de 200 mV à celui observé pour l'ACN (i.e. $-2,3 \text{ V}$), valeur très proche de celle déterminée par Lambert et al. [93].

Concernant CIMB, il est probable que le premier système à $-0,4 \text{ V}$, compte tenu de sa faible amplitude, corresponde à la présence d'une impureté. La réduction de CIMB est observée au-delà de -1 V en accord avec la littérature [94]. CIMB est moins stable vis-à-vis de la réduction que CIP. Cette différence de stabilité est due à la stabilisation du radical R^{\cdot} par effet mésomère apporté par la fonction vicinale.

Compte tenu que la liaison C-F est beaucoup plus robuste que la liaison C-Cl. Cette relative faible stabilité en réduction n'a pas été observée dans le cas de l'intégration d'un fluor.

En conséquence, bien que l'intégration d'un chlore au sein de la molécule permette entre autre d'augmenter la valeur du point éclair, ceci contribue à une plus faible stabilité électrochimique des solvants. Dans la famille des halogènes, une intégration de fluor sera préférée à celle d'un chlore.

II.2.2.4.c. Intégration d'une fonction méthoxy (O-CH_3)

L'impact de cette fonction a été étudié sur deux types de solvant, à base de nitrile ou d'ester. Cette fonction devrait permettre d'augmenter le point éclair. Les propriétés physico-chimiques des solvants étudiés sont rassemblées dans le Tableau 11.

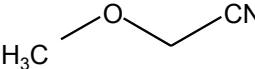
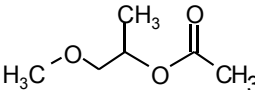
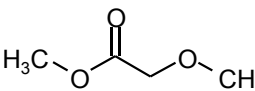
Solvant	Structure	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	Toxicité
Methoxyacétonitrile MA		119 (731 mmHg)	32		Xn
Méthoxy isopropyle acétate MIPA		146	43	1,2 (20°C)	Xi
Méthylméthoxy acétate MMAA		130	35		F

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques des solvants

II.2.2.4.c.1. Intégration d'une fonction méthoxy sur un nitrile

Cette étude a été effectuée sur l'acétonitrile ACN et le méthoxyacétonitrile MA (Figure 30), dont les points éclair sont respectivement de 2 et 32°C.

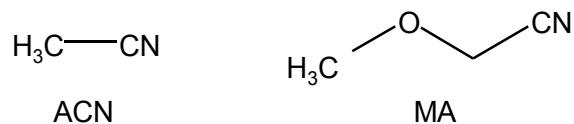


Figure 30 : Schéma des molécules d'ACN et MA

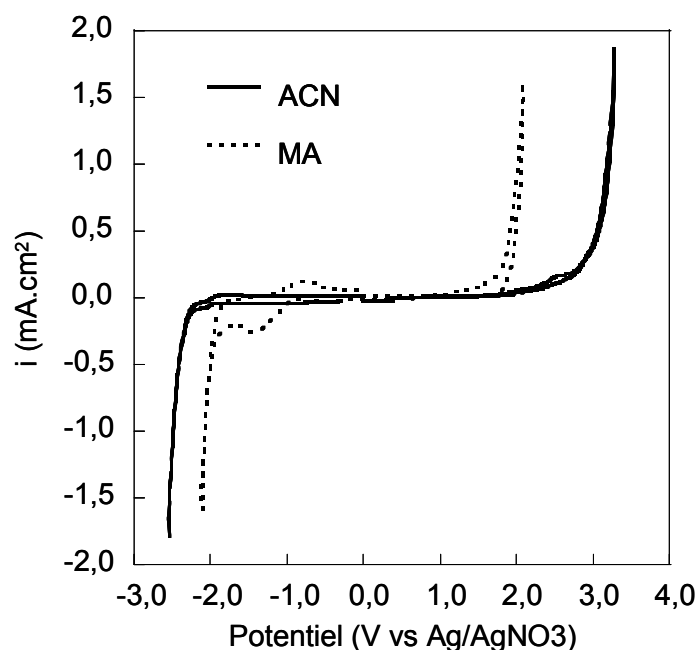


Figure 31 : Voltampérogrammes de MA + TEABF₄ 1 M et de l'ACN + TEABF₄ 1 M

On observe que la présence du méthoxy contribue à une diminution de la fenêtre de stabilité du solvant dans les deux domaines, anodique et cathodique (Figure 31). Toutefois, vis-à-vis de l'oxydation, cette fonction éther présente une bien meilleure stabilité ($E = 2$ V) que les éthers d'alkyle, comme le tétraglyme qui s'oxyde à un potentiel significativement plus bas i.e. 4,8 vs Li / Li⁺ (soit 1,3 V vs Ag / AgNO₃) [95].

Vis-à-vis de la réduction, on remarque un premier système de faible amplitude vers - 1,4 V qui pourrait être attribué à la présence d'une impureté dans le MA, suivi d'une étape de réduction du solvant à - 2,1 V. La faible stabilité du MA pourrait être due au caractère relativement acide du proton porté par le CH₂ qui est alors facilement réductible. On obtient une valeur de potentiel similaire à celle obtenue pour l'acétonitrile méthyle carbonate. Toutefois, cette acidité est beaucoup plus faible que celle observée pour un CH₂ compris entre une fonction nitrile et une fonction ester (MCA) où la réduction du proton est observée à - 1 V.

II.2.2.4.c.2. Intégration d'une fonction méthoxy sur un ester

Cette étude concerne le méthoxyisopropyle acétate MIPA et le méthylméthoxy acétate MMOA (Figure 32).

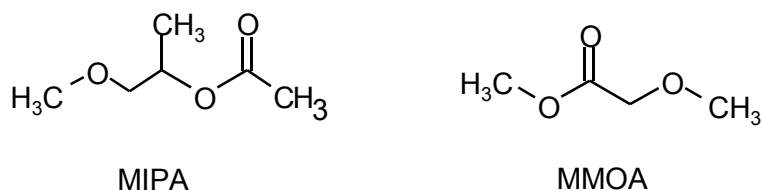
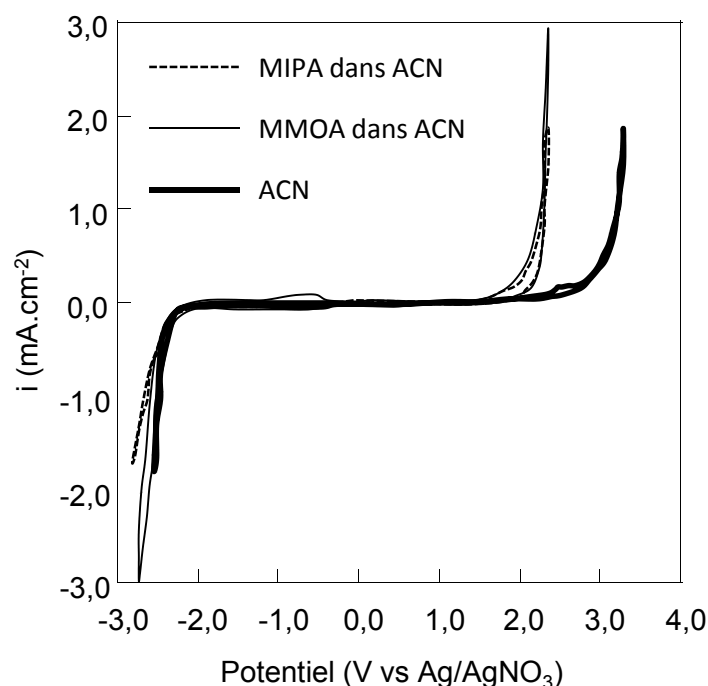


Figure 32 : Schéma des molécules du MIPA et du MMOA

Concernant la réduction, les deux solvants ont été étudiés en milieu ACN. Ces deux solvants présentent une très grande stabilité puisque on observe que la réduction de l'anion BF_4^- (comme dans l'ACN) limite le domaine de stabilité cathodique (Figure 33). Comme discuté précédemment, le domaine anodique est limité par l'oxydation de la fonction éther moins stable que la fonction ester également présente dans ces deux solvants. Il faut noter que les potentiels d'oxydation du MIPA et du MMOA sont identiques, montrant que l'effet inductif du carbonyle de l'ester du MMOA est fortement atténué par le CH_2 vicinal de la fonction méthoxy.

Figure 33 : Voltampérogrammes de MMOA dans ACN + TEABF_4 1 M, de MIPA dans ACN + TEABF_4 1 M, de l'ACN + TEABF_4 1 M

II.2.2.4.d. Intégration d'une fonction alkyle (-CH₂)

Les propriétés physico-chimiques des solvants étudiés sont rassemblées dans le Tableau 12.

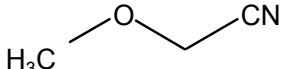
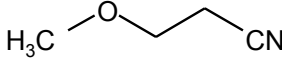
Solvant	Structure	T _{éb} (°C)	FP (°C)	η (mPa.s)	ε _r	Toxicité
Methoxyacétonitrile MA		119 (731 mmHg)	32			Xn
Methoxypropionitrile MP		165	66	1,1	36	Xi

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques des solvants

Bien que l'incorporation d'un alkyle contribue généralement, d'une part à diminuer la polarité globale du solvant et, d'autre part, à augmenter la viscosité, elle devrait permettre d'augmenter légèrement le point éclair et la stabilité électrochimique.

Cette étude a été conduite en comparant le methoxyacétonitrile MA au méthoxypropionitrile MP (Figure 34).

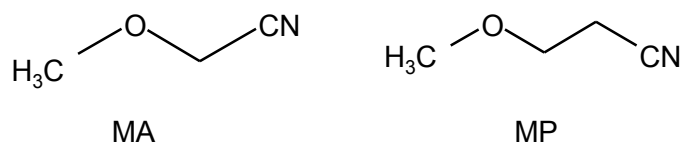


Figure 34 : Schéma des molécules de MA et MP

Le domaine de stabilité de MA et MP est présenté sur la Figure 35.

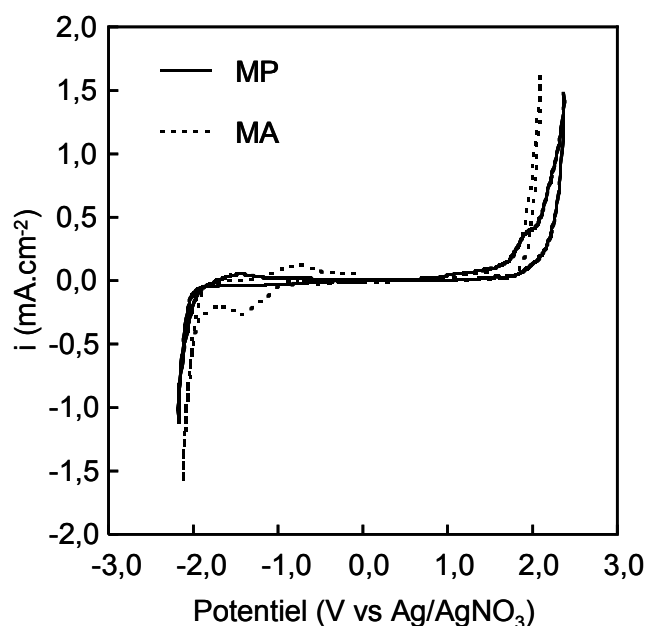


Figure 35 : Voltampérogrammes de MA + TEABF₄ 1 M et de MP + TEABF₄ 1 M

Etonnamment, l'intégration d'un CH₂ (donneur d'électron) ne conduit pas à une oxydation plus facile de la fonction éther. C'est l'effet contraire qui est observé puisque le MP semble plus stable vis-à-vis des processus anodiques que le MA. Ce comportement particulier pourrait être dû à des processus d'adsorption couplés au transfert électronique.

Concernant la réduction, les deux solvants se réduisent au même potentiel (- 2,1 V) en accord avec le relatif faible caractère acide du CH₂ voisin du nitrile.

En conséquence, l'incorporation d'une fonction alkyle ne nuit pas à la stabilité redox du produit.

II.3. Conclusion

Les domaines de stabilité électrochimique de différentes familles de solvants ont été évalués. Les amides, les urées et les sulfonamides ne présentent pas un domaine de stabilité en adéquation avec celui établi dans le cahier des charges. Ces solvants ont donc été écartés. En revanche, les esters, les carbonates, les sulfones, les lactones et les nitriles, présentent un domaine de stabilité électrochimique en accord avec les objectifs fixés.

Pour augmenter le point éclair des solvants des familles précédemment citées, différents groupements fonctionnels ont été additionnés. Le Tableau 13 résume les effets des différents substituants additionnels vis-à-vis de la stabilité redox.

	Substituant	Fonction du solvant modifié	Oxydation	Réduction
Nitrile	-C≡N	carbonate	☺	☹
		ester	☺	☹☹
Halogène	-Cl		☹	☹
	-F		☺	-
Méthoxy	-OCH ₃	nitrile	☹	☹
		ester	☹	-
Alkyle	-CH ₂		-	-

Tableau 13 : Effet des substituants sur le domaine de stabilité électrochimique
 (☺ : effet positif, ☹ : effet légèrement négatif, ☹☹ : effet très négatif, et - sans effet)

En conséquence, l'intégration de groupements halogène (fluor), alkyle, méthoxy ou nitrile constitue des alternatives intéressantes pour augmenter le point éclair, voire la polarité sans compromettre la stabilité électrochimique.

Parmi tous les solvants étudiés, ceux que nous avons sélectionné pour leur stabilité électrochimique sont :

- le sulfolane,
- la γ -valérolactone,
- le méthoxypropionitrile,
- l'éthyldifluoro acétate,
- le méthylméthoxy acétate,
- le méthoxyisopropyle acétate,
- les carbonates cycliques.

Dans la suite, ces solvants seront utilisés seuls ou en mélanges, en présence d'un sel d'ammonium. Les propriétés de conduction ionique, les interactions solvant / solvant et solvant / ion ont été évaluées.

Chapitre III

Etudes électrochimique et physico-chimique des électrolytes

La conductivité, la viscosité, la valeur du point éclair sont des critères essentiels pour sélectionner des solvants pour une application supercondensateur.

L'ensemble de ces critères est examiné dans ce chapitre. Le but est de sélectionner un ou plusieurs systèmes d'électrolytes (mono ou poly solvants) qui pourront améliorer la sécurité des supercondensateurs sans trop en dégrader les performances.

III.1. Mesure de conductivité ionique

III.1.1. Notion de théorie

III.1.1.1. Principe et définition [96-98]

III.1.1.1.a. Flux de matière et équation de Nernst-Planck

Il existe trois modes de transport dans un milieu électrolytique donné :

- La migration : déplacement des espèces sous l'effet d'un champ électrique.
- La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique.
- La convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de densité (et donc de pression).

Les deux premiers phénomènes sont associés à la notion de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}$.

La force motrice induisant le déplacement d'un ion sous l'action d'un gradient de potentiel chimique est donnée par :

$$F = \frac{1}{N_A} \text{grad} \tilde{\mu} \quad \text{Équation 8}$$

Avec : F la force motrice,

N_A le nombre d'Avogadro,

$\tilde{\mu}$ le potentiel électrochimique.

Le mouvement de l'ion est limité par une force de friction f proportionnelle à la vitesse de l'ion via une constante de friction ζ . Pour un ion solvaté considéré comme une sphère solide de rayon r_{solv} (condition stick), cette constante est égale à :

$$\zeta = 6\pi r_{\text{solv}} \eta \quad \text{Équation 9}$$

Avec : ζ La constante de friction,

η la viscosité du solvant,

r_{solv} le rayon de l'ion solvaté.

En régime stationnaire, la force motrice de déplacement de l'ion et cette force de friction deviennent égales. Ainsi le flux résultant proportionnel à la vitesse de l'ion et à sa concentration s'écrit :

$$J_i = -\frac{C_i}{N_A \cdot \zeta} \text{grad} \tilde{\mu}_i \quad \text{Équation 10}$$

Avec : J_i le flux de l'espèce i ,

C_i la concentration de l'espèce i .

En développant l'expression du potentiel chimique, on obtient l'expression du flux sous gradient de potentiel chimique, avec ces trois composantes de transport de matière : la diffusion, la migration et la convection.

$$J_i = -C_i \tilde{u}_i \text{grad} \mu_i - z_i F C_i \tilde{u}_i \text{grad} \phi - C_i \tilde{u}_i \bar{V}_i \text{grad} p \quad \text{Équation 11}$$

Avec : μ_i le potentiel chimique de l'espèce i ,
 \tilde{u}_i la mobilité électrochimique de l'espèce i ,
 ϕ le potentiel interne dit potentiel de Galvani,
 p la pression,
 \bar{V}_i le volume partiel molaire de l'espèce i .

En utilisant la première loi de Fick et l'Équation 11, on peut ainsi définir l'expression du coefficient de diffusion de l'espèce i , D_i , par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_i = RT \tilde{u}_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{solv}}} \quad \text{Équation 12}$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann,
 η la viscosité dynamique du milieu,
 r_{solv} le rayon de l'espèce solvatée,
 T la température.

III.1.1.1.b. Conductivité ionique et nombre de transport

La conductivité ionique est directement reliée aux phénomènes de migration. Le terme de flux de matière par migration est lié au deuxième terme de l'Équation 11.

Le flux de migration de l'espèce i $j_{\text{mig } i}$ s'écrit :

$$j_{\text{mig } i} = -z_i^2 F^2 C_i \tilde{u}_i \text{grad} \phi \quad \text{Équation 13}$$

Avec : z_i la charge de l'espèce i ,
 F la constante de Faraday.

La conductivité de l'espèce i (sans interaction) est définie par :

$$\sigma_i = z_i^2 F^2 C_i \tilde{u}_i \quad \text{Équation 14}$$

Avec : z_i la charge de l'espèce i,
F la constante de Faraday.

La conductivité et le coefficient de diffusion de l'espèce i sont reliés par la relation de Nernst-Einstein lorsque les mécanismes de déplacement par diffusion et migration sont identiques.

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} C_i D_i \quad \text{Équation 15}$$

Avec : D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i,
R la constante des gaz parfaits,
T la température.

La conductivité est la somme des conductivités ioniques, σ_i , des espèces chargées.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad \text{Équation 16}$$

On définit également le nombre de transport, t_i , d'une espèce chargée mobile, il mesure la contribution de cette espèce au transport du courant dans l'électrolyte. Il est défini par l'Équation 17.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad \text{Équation 17}$$

III.1.1.2. Influence de la température

III.1.1.2.a. Comportement d'Arrhénius

Les phénomènes de transport de matière, à l'origine de la conduction ionique, sont généralement très dépendants de la température. Le modèle le plus simple reliant la conductivité à la température limite le mécanisme de conduction à un mécanisme de saut d'une espèce chargée d'un site à l'autre, ce qui conduit à une loi de type Arrhénius. Cette évolution est exprimée par la relation :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{RT}\right) \quad \text{Équation 18}$$

Avec : σ_0 le facteur pré-exponentiel ($S.m^{-1}$),
 E_σ l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$).

Cette expression souvent évoquée pour la conduction dans les verres (en dessous de leur température de transition vitreuse) ne permet pas de rendre compte parfaitement de l'évolution de la conductivité avec la température pour nombres d'électrolytes tels que les électrolytes polymères à l'état amorphe, les liquides ioniques et les électrolytes liquides. Dans ce contexte, d'autres lois comme la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) ont été décrites.

III.1.1.2.b. Comportement de type volume libre (ou VTF)

Cette loi est une relation empirique développée par Vogel Tamman et Fulcher pour décrire la viscosité des liquides surfondus. Cette expression empirique a été reprise en 1959 par Cohen et al. [99], en faisant intervenir la notion de volume libre. La mobilité des ions n'est plus un processus activé mais résulte de la redistribution du volume libre. Les électrolytes liquides [100], les gels [100], les liquides ioniques [42], les verres (au-dessus de leur température de transition vitreuse) [101] et les polymères (au-dessus de leur température de fusion) [100] ont une variation de leur conductivité en fonction de la température qui suit cette loi de Vogel-Tamman-Fulcher [102] :

$$\sigma.T = A_\sigma \exp\left(\frac{-E'_\sigma}{R(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 19}$$

Avec : A_σ le facteur pré-exponentiel ($S.m^{-1}.K$),
 E'_σ la pseudo énergie d'activation ($J.mol^{-1}$),
 T la température,
 T_0 la température idéale de transition vitreuse (K).

La température idéale de transition vitreuse, T_0 , correspond à la température où s'annule le volume libre. Non mesurable expérimentalement, elle est associée à la température de transition vitreuse de manière empirique par la relation suivante :

$$T_0 \approx T_g \pm 10 \text{ K}$$

Équation 20

Avec : T_g la température de transition vitreuse.

Souquet et al. [102] ont associé les paramètres empiriques de cette loi à des paramètres physiques en définissant le facteur pré-exponentiel et la pseudo énergie d'activation, selon les équations :

$$A_\sigma = \frac{ne^2 l}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi m k_b}}$$

Équation 21

Avec : n la concentration ionique (atome.cm^{-3}),
 e la charge élémentaire ($1,6.10^{-19} \text{ eV}$),
 l le déplacement ionique de l'espèce (cm),
 m la masse de l'ion.

$$E'_\sigma = \frac{R V_f^*}{\alpha V_0}$$

Équation 22

Avec : V_f^* le volume libre local nécessaire au déplacement de l'espèce ionique,
 V_0 le volume critique de l'espèce ionique qui se déplace autour de sa position d'équilibre pour $T = T_0$,
 α le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

Le déplacement local d'un ion solvaté se fait en plusieurs étapes. Un transfert local du volume libre permet un déplacement du cation jusqu'à un site de solvation voisin sans échange d'énergie. Le cation se déplace et le volume libre est redistribué.

D'après la loi VTF, trois paramètres ont une influence sur la conductivité ionique : la température idéale de transition vitreuse, la pseudo énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Ainsi, pour avoir des conductivités ioniques les plus élevées possible, il faut :

- une pseudo énergie d'activation la plus faible possible,
- une température idéale de transition vitreuse la plus basse possible, donc un T_g le plus bas possible,

- un facteur pré-exponentiel le plus élevé possible qui est corrélé à une concentration en ions libres et à une mobilité des ions élevée donc pour un électrolyte peu visqueux et qui permet une bonne dissociation des ions.

III.1.2. Conductivités des électrolytes constitués d'un seul solvant

Les solvants étudiés en électrolytes dans ce chapitre sont : le carbonate d'éthylène (EC), la γ -valérolactone (GV), le sulfolane (S), l'acétate de méthyle (AM), l'acétate d'éthyle (AE), le méthoxypropionitrile (MP), le méthylméthoxy acétate (MMOA), le méthoxyisopropyl acétate (MIPA), l'éthyldifluoro acétate (EDFA), le benzonitrile (BN) le carbonate de propylène (PC) et l'acétonitrile (ACN), Figure 36.

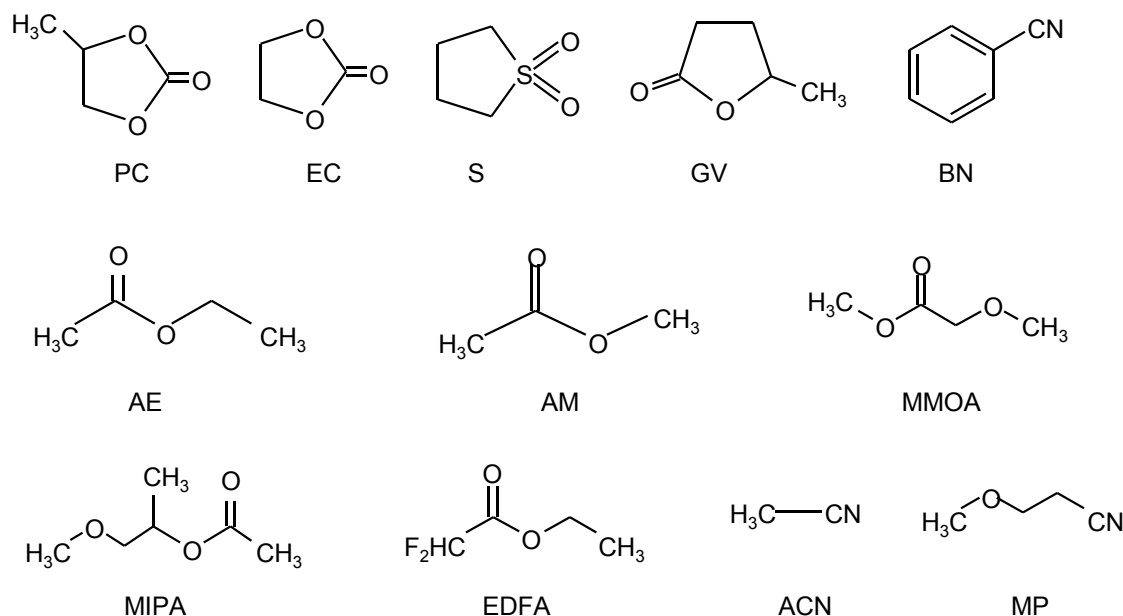


Figure 36 : Schéma des molécules étudiées

Les deux paramètres essentiels pour une conduction ionique élevée sont la concentration en porteurs de charge et la mobilité des ions. La concentration en porteurs de charges dépend de la concentration en sel de l'électrolyte. Cependant, les électrolytes pour générateurs étant des milieux concentrés en sel, le sel peut ne pas être entièrement dissocié. Seuls les ions libres, issus de la dissociation du sel, et dans une moindre mesure les agrégats chargés, vont participer à la conduction ionique.

Les paramètres conditionnant la dissociation des ions sont l'énergie réticulaire du sel, qui doit être la plus faible possible, la constante diélectrique, la polarité et le pouvoir de

solvatation du solvant vis-à-vis de l'anion et / ou du cation qui doivent être les plus élevés possible.

Dans la littérature, les sels les plus fréquemment utilisés mettent en jeu des cations ammonium, notamment le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (TEABF₄) [43]. Le cation ammonium est un cation volumineux à charge délocalisée, il interagit de ce fait peu avec les molécules de solvants. L'énergie de solvatation du cation TEA⁺ par les molécules d'acétonitrile est faible et équivalente à celle du BF₄⁻, avec respectivement - 51,2 et - 45,1 kcal.mol⁻¹ [103]. Du fait de cette faible interaction, il existe des paires d'ions TEABF₄ en milieu acétonitrile. En milieu DMF, la dissociation du sel d'ammonium TEABr est plus prononcée qu'en milieu acétonitrile [104]. Les constantes diélectriques de ces deux solvants étant équivalentes, la meilleure dissociation du sel vient du fort nombre donneur du DMF, DN = 26,6 pour le DMF contre 14,1 pour l'acétonitrile.

La mobilité des ions est également liée à la viscosité de l'électrolyte, conditionnée par la viscosité du solvant et les interactions ions / solvant. Pour la majorité des solvants, sauf l'acétonitrile et l'eau, les solvants à forte constante diélectrique et forte polarité possèdent de fortes viscosités.

Une alternative à l'utilisation de l'acétonitrile pourrait consister en l'utilisation de mélanges de solvants avec un bon compromis viscosité / dissociation du sel. De plus, l'utilisation d'un mélange de solvants permet de diminuer la température de recristallisation de l'électrolyte et d'obtenir des conductivités relativement élevées aux basses températures.

Avant d'évaluer les mélanges de solvants, nous avons évalué les conductivités de différents solvants, dits de référence, qui seront utilisés comme base de nos mélanges de solvants. Ces conductivités seront comparées aux deux électrolytes les plus fréquemment utilisés dans les supercondensateurs, l'acétonitrile et le carbonate de propylène [7] avec le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium en concentration 1 M.

Les propriétés des solvants étudiés sont reportées dans le Tableau 14.

	EC	GV	S	AM	AE	MP	MMOA	MIPA	EDFA	BN	PC	ACN
Viscosité à 40°C (mPa.s)	1,96	1,48	7,97	0,35	0,34 [105]	0,89	0,82	0,88	0,65	1,22 (20°C)	1,19 [106]	0,316 (25°C)
Constante diélectrique à 25°C	90	34	43 (30°C)	6,7	6	36	-	-	-	25 [107]	64,4 [106]	36
Point éclair (°C)	143	81	177	-13	- 3	66	35	43	élevée	élevée	135	6
DN	16,4 [7]		14,8 [7]		18,1		-	-	-	11,9 [107]	15,1	14,1 [7]
AN			19,2	10,7	9,3		-	-	-	15,5 [107]	18,3	18,3

Tableau 14 : Propriétés des solvants utilisés

Comme la viscosité est un paramètre clé et n'est pas accessible dans la littérature pour tous les solvants étudiés, nous avons mesuré la viscosité des différents solvants à 40°C. Les valeurs sont données dans le Tableau 14.

L'acétate d'éthyle présente une très faible viscosité, ce qui explique son utilisation comme solvant d'électrolytes pour le fonctionnement de batteries lithium-ion demandant de bonnes performances à froid. L'allongement de la chaîne alkyle sur une base ester induit une augmentation de la viscosité du solvant, liée à l'augmentation du volume hydrodynamique de la molécule et des interactions de type Van der Waals et interactions dipôle / dipôle. Ceci est illustré en comparant le méthyle méthoxy acétate au méthoxy isopropyle acétate qui présentent des viscosités de 0,82 et 0,88 mPa.s respectivement.

Les différents électrolytes étudiés comprennent une concentration molaire en sel d'ammonium. Cette concentration est en fait un bon compromis entre solubilité du sel à basse température et concentration en porteurs de charge. En effet, augmenter la concentration en sel permet d'augmenter la conductivité ionique mais une précipitation du sel pourrait être obtenue à froid.

Les mesures de conductivité des électrolytes de référence à base de sulfolane, carbonate d'éthylène et γ -valérolactone ont été effectuées en fonction de la température et comparées à celles des électrolytes à base de PC et d'ACN (Figure 37). Pour la GV, la solubilité du sel ne permet pas d'obtenir une concentration de 1M, la limite de solubilité se situe à 0,7 M.

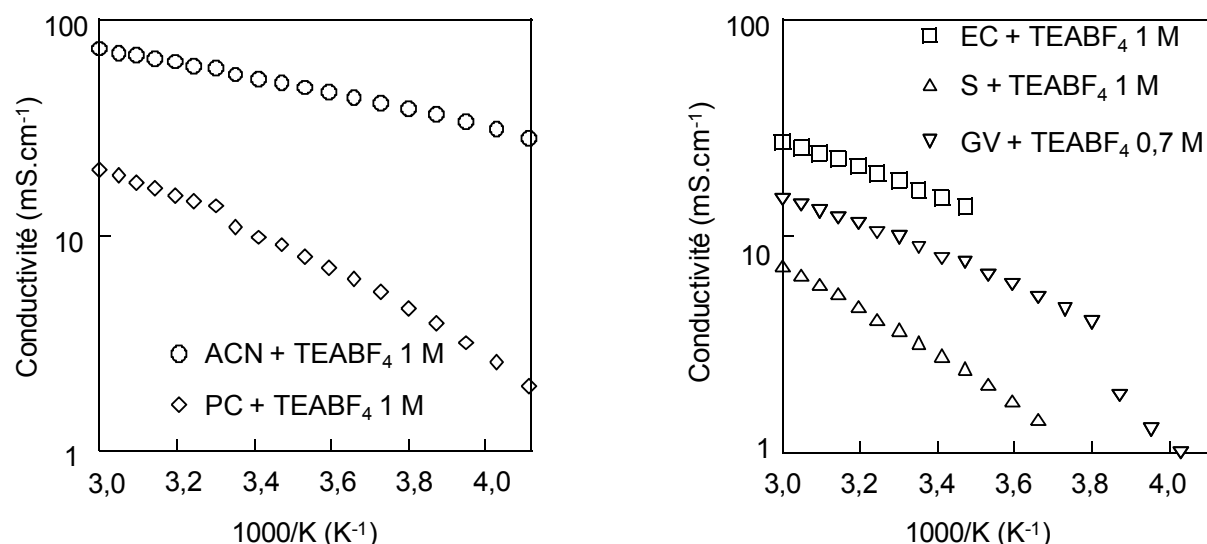


Figure 37 : Conductivités de différents électrolytes sur une gamme de température allant de - 30 à 60°C

L'électrolyte composé d'ACN + TEABF₄ 1 M présente les meilleures conductivités, du fait de la très faible viscosité de l'électrolyte. En effet, l'acétonitrile est environ 10 fois moins visqueux que le PC et 30 fois moins que le sulfolane. Si l'on compare les conductivités des deux électrolytes à base de carbonate cyclique, l'électrolyte EC + TEABF₄ 1 M est plus conducteur à 30°C que l'électrolyte PC + TEABF₄, avec respectivement 18 et 12 mS.cm⁻¹. Cette différence de conductivité peut s'expliquer par la plus forte constante diélectrique de l'EC, $\epsilon_r = 90$ contre $\epsilon_r = 64$ pour le PC, et son DN plus élevé, 16,4 contre 15,1. Ces deux propriétés sont favorables à la dissociation du sel. Cette meilleure dissociation du sel compense la plus forte viscosité de l'EC, avec $\eta = 1,96$ mPa.s pour le EC et $\eta = 1,19$ mPa.s pour le PC à 40°C [106]. L'électrolyte EC + TEABF₄ présente de très mauvaises performances à froid avec une solidification de l'électrolyte, observée à 15°C pour une concentration 1 M en TEABF₄.

Les conductivités très faibles obtenues avec l'électrolyte S + TEABF₄ 1M s'expliquent par la viscosité très élevée de ce solvant, une constante diélectrique et un DN plus faibles que les carbonates cycliques. De plus, avec le sulfolane, on observe une cristallisation de l'électrolyte aux basses températures, vers 0°C. L'électrolyte GV + TEABF₄ 0,7 M présente des conductivités légèrement inférieures à celles mesurées pour l'électrolyte PC + TEABF₄, avec 12 mS.cm⁻¹ contre 15 mS.cm⁻¹ à 40°C. Ceci est en accord avec les propriétés de la γ -valérolactone, à savoir une constante diélectrique plus faible que le PC ($\epsilon_r = 34$ contre $\epsilon_r = 64$) et une viscosité légèrement plus élevée, 1,48 mPa.s à 40°C contre 1,19 mPa.s. De plus la concentration en sel dans la GV n'est que de 0,7 M, ce qui limite le nombre de porteur de

charge. Une rupture de pente est observée vers -10°C probablement associée à la précipitation du sel.

Suite à l'étude de stabilité électrochimique (chapitre II, paragraphe II.2.2), nous avons sélectionné différents solvants. Peu d'entre eux permettent d'atteindre des solubilités en sel d'une mole par litre, du fait de constantes diélectriques et de pouvoirs solvatants trop faibles pour dissoudre le TEABF_4 .

Seules les conductivités des électrolytes à base de méthoxypropionitrile (MP) et de benzonitrile (BN) vont compléter l'étude précédente sur les solvants dits de référence. Les résultats sont donnés dans la Figure 38. L'électrolyte MP + TEABF_4 1 M, présente cependant un léger trouble, même après agitation. Le sel n'est pas soluble pour une concentration 1 M et l'électrolyte a été filtré avant d'être testé. La concentration est donc de 0,9 M.

L'électrolyte MP + TEABF_4 0,9 M présente des conductivités nettement inférieures à celles de l'acétonitrile mais comprises entre celles des électrolytes à base de GV et de PC, ce qui est cohérent avec une valeur de viscosité du MP légèrement plus faible que celle du PC et une constante diélectrique plus faible. De plus, la concentration en TEABF_4 est de 0,9 M dans ce solvant contre 1 M dans le PC, le nombre de porteur de charge est donc plus faible.

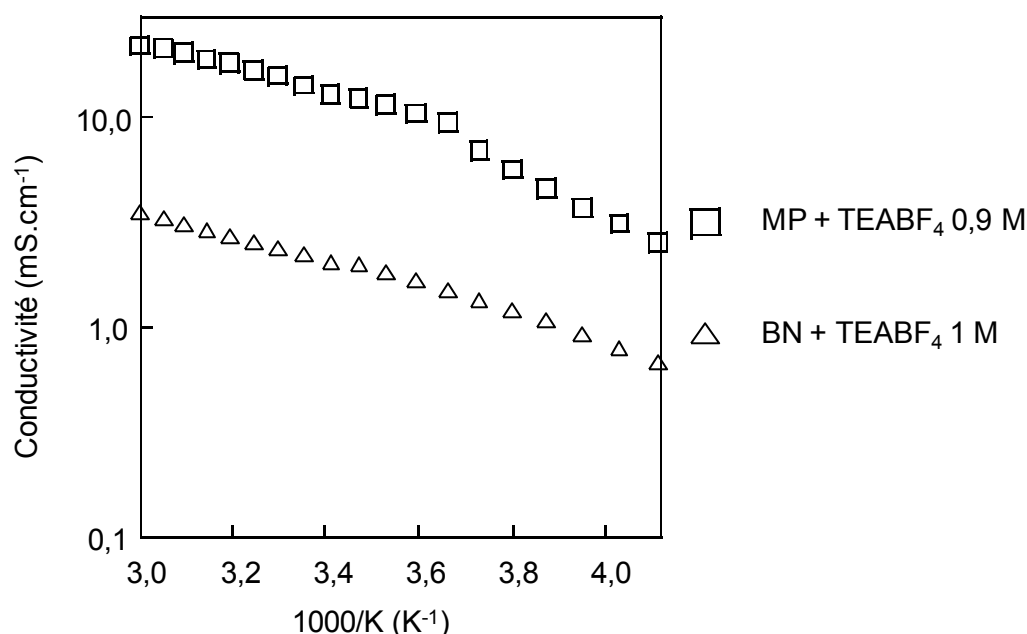


Figure 38 : Conductivités des électrolytes à base de MP et BN sur une gamme de température allant de -30 à 60°C

L'électrolyte BN + TEABF₄ 1 M présente de très faibles conductivités. Ces faibles valeurs s'expliquent par la forte viscosité du benzonitrile (1,22 mPa.s à 20°C), une constante diélectrique ($\epsilon_r = 26$ [108]) plus faible que les autres solvants étudiés et un faible DN (11,9). Du fait des faibles valeurs de conductivité obtenues, ce solvant ne sera pas étudié en mélange de solvants.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température ont été lissées afin de déterminer les paramètres de l'équation VTF. Cependant, du fait de la faible plage de température utilisée pour les mesures de conductivité, les paramètres VTF ont été déterminés avec une faible précision. Dans ces conditions, nous nous intéresserons plus aux tendances qu'aux valeurs intrinsèques.

Les paramètres de l'équation VTF de la conductivité pour les différents solvants étudiés sont reportés dans le Tableau 15.

Solvant + TEABF ₄ 1 M	A_σ (10^3 S.m ⁻¹ .K)	E'_σ (kJ.mol ⁻¹)	T_0 (K)	Viscosité des solvants à 40°C (mPa.s)
ACN	$30,7 \pm 2$	$5,7 \pm 0,2$	62 ± 4	< 0,3
EC	$15,4 \pm 3$	$4,6 \pm 0,5$	137 ± 10	1,86
S	$11,0 \pm 4$	$5,6 \pm 0,9$	154 ± 12	7,97
MP (0,9 M)	$12,0 \pm 3$	$5,0 \pm 0,8$	117 ± 15	0,89
GV (0,7 M)	$14,0 \pm 5$	$6,1 \pm 1,2$	112 ± 19	1,48

Tableau 15 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

Les valeurs de la pseudo énergie d'activation, E'_σ , sont du même ordre de grandeur, quels que soient les solvants utilisés dans l'électrolyte. Ces valeurs sont assez faibles, comparées aux valeurs obtenues pour des liquides ioniques et les électrolytes polymères [109]. Ceci est lié à la plus faible viscosité des solvants organiques par rapport aux autres milieux conducteurs ; l'énergie à fournir pour que les ions se déplacent est moindre. En effet, nous obtenons des pseudo énergies d'activation de l'ordre de 6 kJ.mol⁻¹ pour des conductivités avoisinant les 30 mS.cm⁻¹ à 60°C, alors que pour un liquide ionique (par exemple le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de hexyltriméthylammonium), les conductivités à 60°C sont de l'ordre de 3 mS.cm⁻¹ pour des pseudo énergies d'activation de 55 kJ.mol⁻¹ [48].

La valeur A_0 du facteur pré-exponentiel est du même ordre de grandeur pour les électrolytes à base d'EC, de S, de MP et de GV soit environ $13.10^3 \pm 5.10^3 \text{ S.m}^{-1}.\text{K}$. En revanche, pour l'électrolyte à base d'ACN, cette valeur est deux fois plus élevée.

Le terme A_0 prend en compte :

- Le nombre de porteurs de charge [100] qui est corrélé à la constante diélectrique et au pouvoir de solvation du solvant.
- La vitesse de déplacement des ions [102] qui dépend de la viscosité du solvant et tient compte également de la sphère de solvation de l'ion.

Dans ces conditions, c'est la contribution viscosité qui semble imposer une relative grande valeur de A_0 pour l'ACN.

Le T_0 , la température idéale de transition vitreuse (température à laquelle il n'y a plus de volume libre), est du même ordre de grandeur pour les électrolytes à base d'EC, de S, de MP et de GV soit environ 120 K, alors que $T_0 = 62 \text{ K}$ pour l'acétonitrile. Si l'on compare les viscosités de ces solvants à 40°C, on peut remarquer que l'ordre des viscosités est proche de l'ordre des T_0 . Plus la valeur de T_0 est élevée, plus le solvant est visqueux. Ceci est cohérent avec le modèle de volume libre, où le volume libre s'annule à T_0 .

III.1.3. Conductivités des électrolytes à base de mélanges binaires de solvants et de TEABF₄ 1 M

Outre l'étude des solvants sélectionnés pour leur stabilité électrochimique, les conductivités d'électrolytes contenant de l'acétate d'éthyle ont été déterminées car ce solvant permet d'obtenir de bonnes performances à froid du fait de sa faible viscosité. De plus, il nous servira de référence pour les électrolytes utilisant des esters à chaînes alkyle plus longues. Toutefois, il est nécessaire de préciser que son point éclair est trop faible pour inclure ce solvant dans un électrolyte sécuritaire pour supercondensateur.

De nombreuses mesures de conductivités ont été réalisées sur une gamme de température allant de - 30°C à 60°C, il serait fastidieux de comparer toutes les courbes de conductivité. Nous avons choisi de comparer les conductivités obtenues pour les différents électrolytes étudiés à une température, 30°C. A cette température, on s'affranchit des problèmes de solidification des électrolytes pouvant survenir aux basses températures. Nous présenterons par la suite quelques exemples d'évolution de la conductivité avec la température, en

particulier pour mettre en évidence l'effet du co-solvant sur la température de solidification de l'électrolyte. Par commodité, les différents mélanges de solvants ont été réalisés pour des proportions volumiques fixes. Cependant pour permettre une interprétation plus facile des résultats obtenus, l'évolution de la conductivité sera donnée en fonction de la proportion molaire.

III.1.3.1. Mélanges à base de carbonate d'éthylène, EC

Des mélanges EC avec différents solvants ont pu être étudiés, les co-solvants que nous avons retenus sont le méthoxypropionitrile (MP), le méthyle méthoxy acétate (MMOA), le méthoxy isopropyle acétate (MIPA), l'acétate d'éthyle (AE) et l'éthyle difluoroacétate (EDFA) (Figure 39), choisis pour leur bonne stabilité électrochimique.

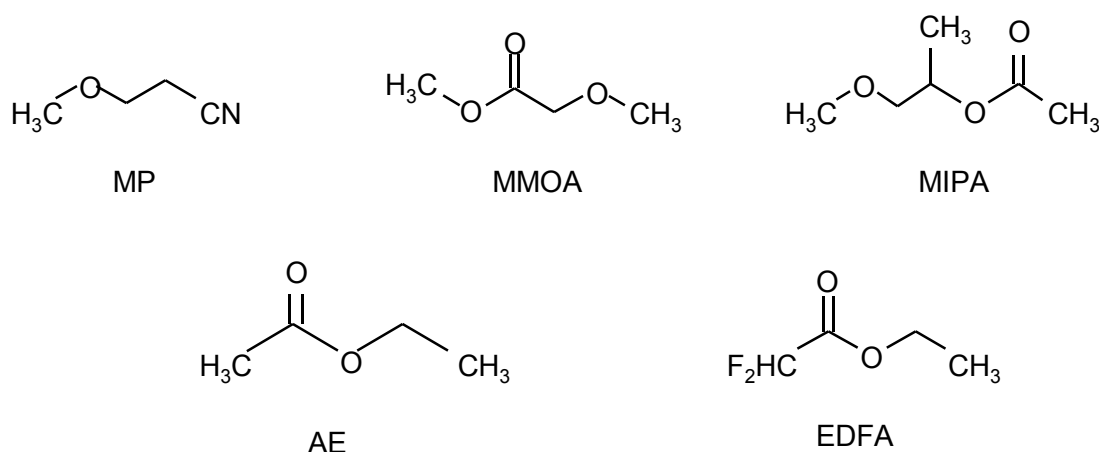


Figure 39 : Schéma des molécules des co-solvants sélectionnés

Les conductivités à 30°C des électrolytes à base de ces co-solvants en fonction de la proportion de carbonate d'éthylène sont présentées sur les figures suivantes.

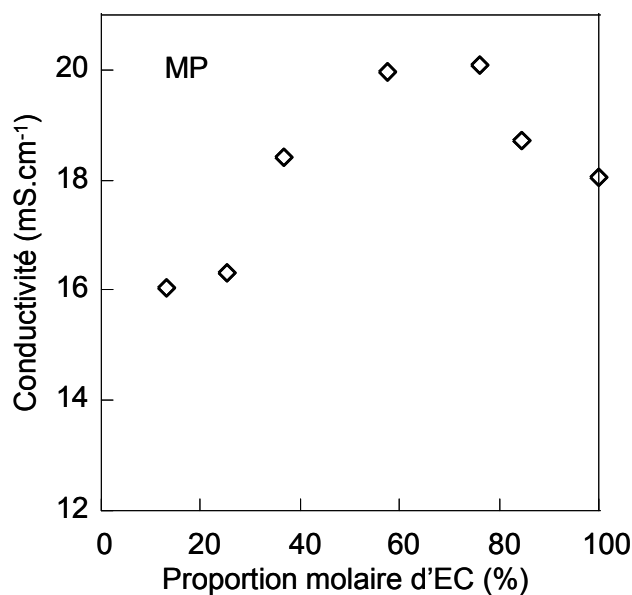


Figure 40 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange d'EC et du co-solvant : MP et TEABF₄ 1M

Les conductivités des électrolytes à base de mélanges de MP et d'EC passent par un optimum qui correspond à une quantité comprise entre 24 et 42 % en mole de MP. Lorsque l'on ajoute du MP, on diminue la viscosité de l'électrolyte, ce qui augmente la mobilité des ions. Mais, parallèlement, on diminue la constante diélectrique du milieu et vraisemblablement son pouvoir solvant, ce qui peut contribuer à diminuer le nombre de porteurs de charge. C'est la balance entre ces deux effets antagonistes qui explique l'allure de la courbe $\sigma = f(\% \text{ EC})$ qui passe par un maximum. Les mélanges de solvants EC / MP seront étudiés de manière plus approfondie dans le chapitre IV.

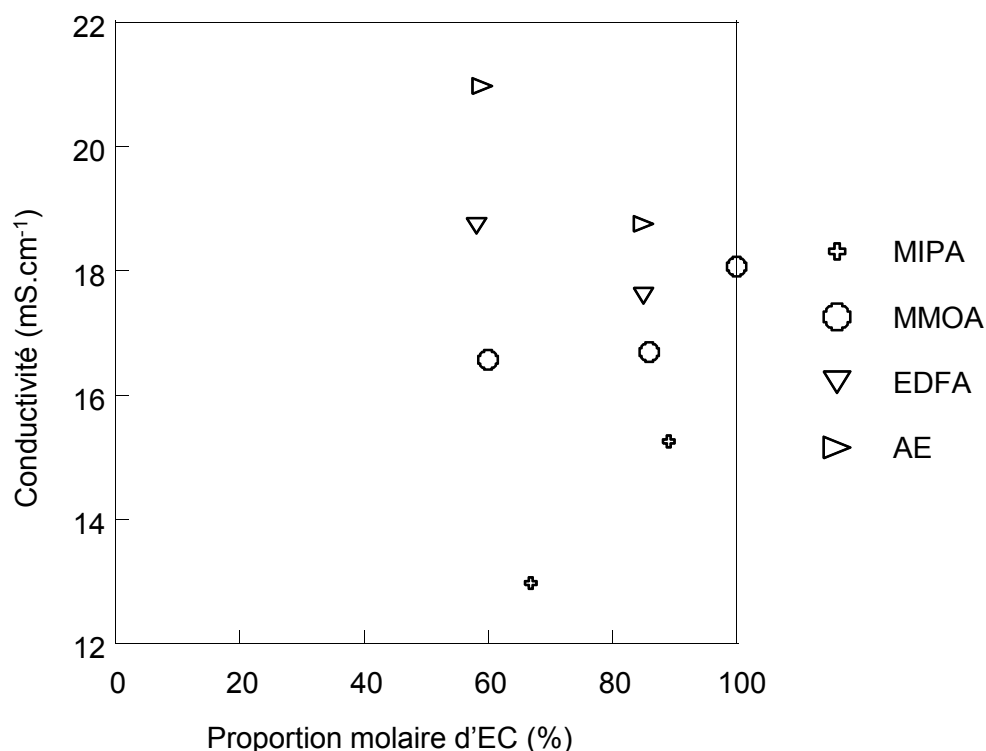


Figure 41 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange d'EC et de co-solvants : MIPA, MMOA, AE et EDFA avec TEABF₄ 1 M

Les différents mélanges esters / EC n'ont pu être étudiés que pour des concentrations maximales en co-solvant de 40 % en volume ; pour de plus fortes proportions en co-solvant, le sel n'est plus soluble à 1 M dans l'électrolyte. Différents esters ont été évalués, l'acétate d'éthyle (AE) comme référence, le méthyle méthoxy acétate (MMOA), le méthoxy isopropyle acétate (MIPA) et l'éthyle difluoroacétate (EDFA). Ces solvants ont été choisis car l'incorporation des groupements méthoxy ou fluor permet d'augmenter le point éclair, voire la constante diélectrique du solvant. Peu de données existent dans la littérature pour évaluer l'impact de l'incorporation d'une fonction méthoxy ou fluor sur un ester, sur la constante diélectrique et la viscosité des solvants. En particulier, les données de constantes diélectriques des solvants MIPA, MMOA et EDFA ne sont pas accessibles. Afin d'évaluer l'impact de l'incorporation d'une fonction méthoxy, nous avons utilisé des données connues sur le méthoxy butyle acétate et le butyle acétate. Pour ce solvant, l'incorporation de la fonction méthoxy (O-CH₃) induit une nette augmentation de la constante diélectrique et de la viscosité, avec $\epsilon_r = 5$ et $\eta = 0,52$ mPa.s (20°C) pour le butyle acétate et $\epsilon_r = 8$ et $\eta = 1,3$ mPa.s (20°C) pour le méthoxy butyle acétate. Cette augmentation de viscosité est plus importante que celle que l'on peut obtenir en additionnant des groupements CH₂ n'induisant que des interactions de type Van der Waals, contrairement au groupement O-CH₃ qui induit une polarité supplémentaire dans la molécule.

Nous pouvons nous servir de ces données pour estimer la constante diélectrique du MIPA et du MMOA. Le méthoxisopropyle acétate, MIPA, correspond à l'addition d'une fonction méthoxy sur le propyle acétate, qui possède une viscosité de 0,46 mPa.s (à 40°C) et une constante diélectrique de $\epsilon_r = 6$. La viscosité du MIPA est de 0,88 mPa.s. On observe, comme pour la série butyle acétate, une nette augmentation de la viscosité du fait de l'incorporation de la fonction méthoxy. Pour l'aspect constante diélectrique, il est délicat de donner une valeur car de nombreux paramètres interviennent, comme la configuration de la molécule, mais il est raisonnable de penser que la constante diélectrique du MIPA est supérieure à 6.

Nous pouvons reprendre le même raisonnement pour le méthyle méthoxy acétate, MMOA, qui correspond à l'addition d'une fonction méthoxy sur l'acétate de méthyle. L'incorporation du groupement méthoxy induit une forte augmentation de viscosité avec respectivement $\eta = 0,82$ mPa.s et $\eta = 0,35$ mPa.s pour le MMOA et le méthyle acétate. Le méthyle acétate a une constante diélectrique de $\epsilon_r = 6,7$. L'addition de la fonction méthoxy devrait induire, là encore, une augmentation de la constante diélectrique, avec une valeur qui devrait être supérieure à 7.

L'éthyle difluoroacétate, EDFA, est obtenu par le remplacement de deux atomes d'hydrogène de l'acétate d'éthyle par deux atomes de fluor. L'addition de ces fluors induit une augmentation de viscosité, avec $\eta = 0,65$ mPa.s et $\eta = 0,42$ mPa.s pour l'EDFA et l'AE respectivement. Cette augmentation est plus faible que celle obtenue avec l'addition d'une fonction méthoxy. Sasaki [110] a montré que les constantes diélectriques des diméthyles carbonates fluorés, de mono-fluoré (MFDMC) à tri-fluoré (TFDMC) (Figure 42), augmentent avec l'incorporation de fluor. La constante diélectrique est de $\epsilon_r = 3$ pour le diméthyle carbonate contre $\epsilon_r = 9$ pour le mono-fluoré et $\epsilon_r = 11$ pour le tri-fluoré.

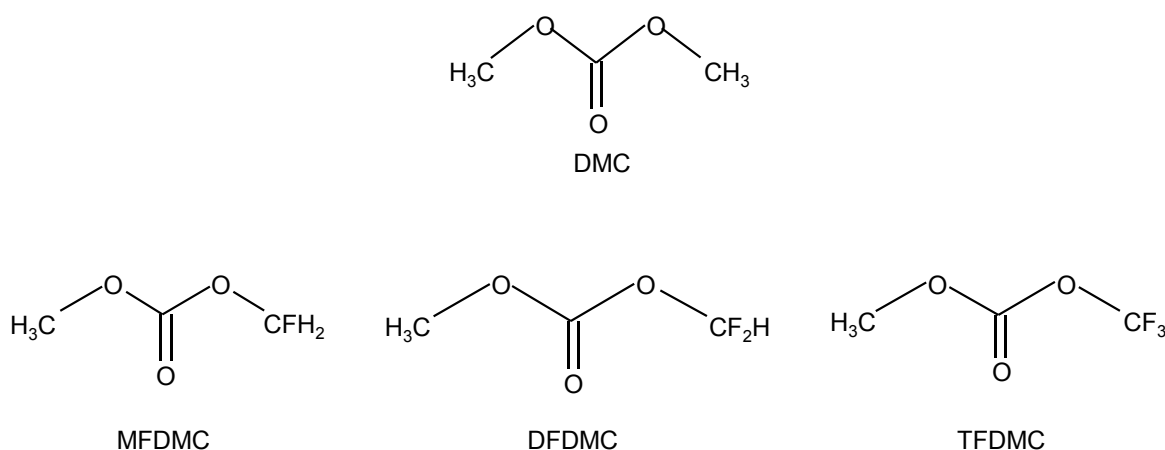


Figure 42 : Schéma des molécules des diméthyles carbonates fluorés selon [110]

En utilisant ces données et du fait que les esters présentent une constante diélectrique plus importante que les carbonates, on peut prédire une constante diélectrique du EDFA nettement supérieure à $\epsilon_r = 6$.

Concernant les effets donneurs (DN) des différents solvants, les esters présentent deux groupements pouvant être donneur : l'oxygène de la fonction éther et l'oxygène de la fonction carbonyle. Des études IR ont montré que l'oxygène du carbonyle est l'atome donneur [111]. Cette étude a été complétée par l'examen de l'influence du groupement alkyle porté par le carbonyle de la fonction ester. Il a été démontré qu'en augmentant la longueur de la chaîne alkyle, donc son effet inductif donneur, la valeur de DN croît.

Evaluer l'impact de l'addition d'une fonction méthoxy sur la valeur du DN est délicat. En effet, la fonction méthoxy induit l'introduction d'un deuxième éther attracteur, ce qui devrait diminuer le pouvoir donneur de la fonction carbonyle. Cet effet peut être illustré par la comparaison de pKa de l'acide acétique (4,7) à celui de l'acide méthoxyacétique (3,54). Cependant, l'incorporation du groupement méthoxy permet également d'introduire un groupement oxygène induisant la présence d'un site donneur supplémentaire via les doublets non-liants de l'oxygène.

Concernant l'incorporation de groupements fluor en α de la fonction carbonyle, cela devrait diminuer le DN du fait des effets inductifs attracteurs des fluors. En conclusion, les DN du EDFA, MIPA et MMOA devraient être inférieurs voire équivalents à celui de l'acétate d'éthyle (DN = 18,1).

Au vu des caractéristiques des différents solvants, l'ajout des différents esters à l'électrolyte EC + TEABF₄ 1 M induit une diminution de la constante diélectrique et de la viscosité et une faible variation du DN. En effet, l'EC a un DN de 16,4 voisin de ce que l'on peut s'attendre pour les différents esters. L'addition des esters dans un mélange diminue donc deux paramètres antagonistes, la viscosité et la constante diélectrique.

L'addition de l'AE dans l'électrolyte EC + TEABF₄ 1 M conduit à une légère augmentation de la conductivité, que l'on peut associer à la très faible viscosité de l'AE. Même s'il est a priori moins polaire que les autres esters, il permet d'obtenir les meilleurs résultats en conductivité comparativement aux autres esters additionnés.

L'addition d'AE permet une augmentation de la conductivité alors que pour le MMOA, la conductivité ne varie pas et pour le MIPA, la conductivité décroît légèrement. Ce résultat est en accord avec l'ordre de viscosité de ces esters : l'AE étant le moins visqueux et le MIPA le plus visqueux.

De bons résultats sont obtenus avec l'addition d'EDFA. On constate une augmentation de la conductivité, avec une valeur de 19 mS.cm^{-1} pour le mélange EC / EDFA 58 / 42 (proportion molaire). Ces meilleures performances sont à associer à la faible viscosité de ce solvant, $\eta = 0,65 \text{ mPa.s}$ contre $\eta > 0,80 \text{ mPa.s}$ pour les esters à fonction méthoxy et une constante diélectrique a priori légèrement supérieure aux esters à fonction méthoxy.

Apparemment, la différence de polarité des solvants ester a peu d'influence sur la conductivité des mélanges. Cet effet peut être associé au fait que les différents esters évalués ont des constantes diélectriques a priori voisines. Ainsi, l'impact de cette différence sur la polarité du mélange est faible. De plus, le nombre d'ions libres n'est pas directement proportionnel à la constante diélectrique du milieu.

La solidification des électrolytes aux basses températures est un phénomène à prendre en compte. En effet, les mélanges de solvant sont composés d'EC qui a un point de fusion élevé, de 35°C , tandis que l'électrolyte EC + TEABF₄ 1 M commence à se solidifier à partir de 15°C . Cette solidification peut être associée, soit à la précipitation du sel, plus faiblement soluble à basse température, induisant la cristallisation de l'électrolyte devenu moins riche en sel, soit directement à la cristallisation de l'électrolyte 1 M TEABF₄ [112]. Les températures de solidification des électrolytes avec TEABF₄ 1 M étudiés sont présentées dans le Tableau 16.

Solvants + TEABF ₄ 1M	MP + % EC						EDFA + % EC	AE + % EC	MIPA + % EC	MMOA + % EC
% molaire d'EC	13	25	37	58	76	84	58 85	59 85	67 89	60 86
Température de solidification (°C)	Pas de solidification dans la plage de température - 15 5 étudiée						- 5 0	- 15 0	- 15 10	- 25 - 10

Tableau 16 : Températures de solidification pour les différents électrolytes étudiés dans les conditions de mesure des conductivités

D'une manière générale, l'ajout d'un co-solvant à l'EC permet de diminuer la température de solidification. Comme on peut le voir dans le Tableau 16, tous les électrolytes ont une température de solidification inférieure à celle de l'EC + TEABF₄ 1 M.

Pour la sélection d'électrolytes performants, la solidification est un critère aussi important que la conductivité. Par exemple, l'électrolyte à base de MP et contenant 76 % d'EC a une conductivité légèrement supérieure à celui contenant 58 % d'EC ($23,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ contre $23,0$

mS.cm^{-1} respectivement, à 40°C). Mais l'électrolyte avec 76 % d'EC se solidifie à partir de -15°C alors que celui avec 58 % d'EC est stable jusqu'à au moins -30°C .

Si l'on compare la famille des esters, les températures de solidification les plus basses sont obtenues avec le MMOA, avec une température de -25°C pour 60 % d'EC. Les mélanges EC / MMOA se solidifient à plus basse température que ceux utilisant l'acétate d'éthyle.

Les meilleures compositions d'électrolytes sont comparées dans la Figure 43.

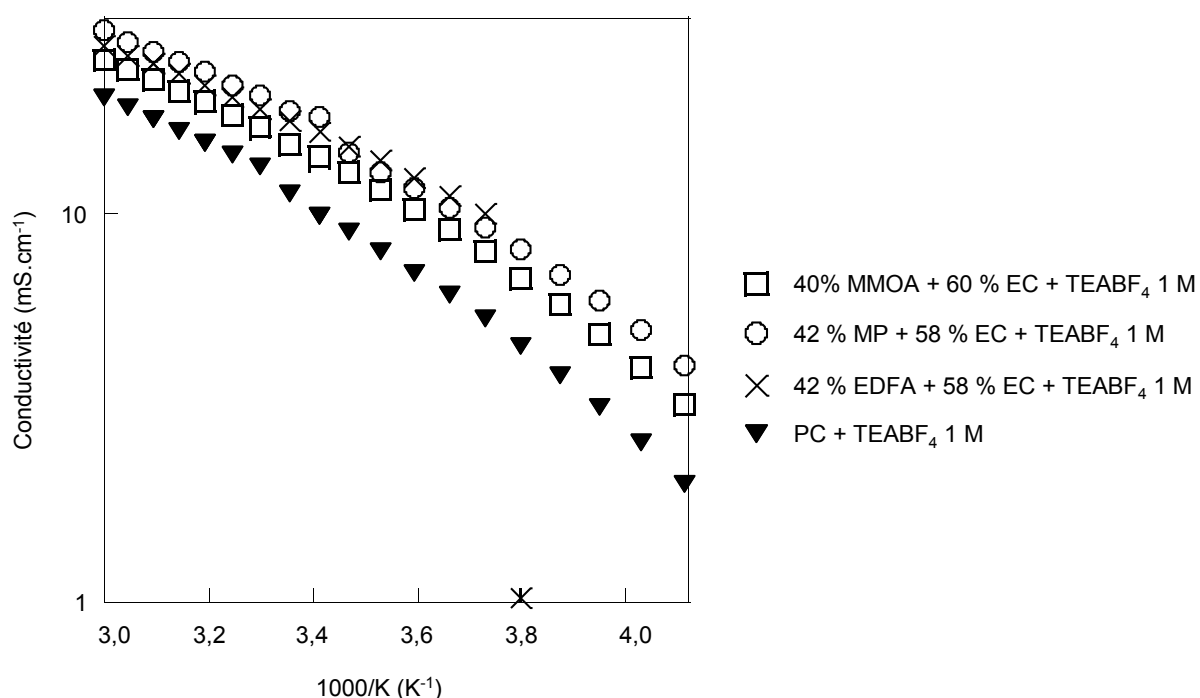


Figure 43 : Mesures de conductivité pour les électrolytes à base d'EC les plus performants sur une gamme de température allant de -30 à 60°C

Nous avons comparé les conductivités des électrolytes à base d'EC présentant les meilleures performances. Elles sont comparées à celles de l'électrolyte de référence PC + 1 M TEABF₄ [7]. Les différents électrolytes étudiés présentent des conductivités supérieures à celle du PC + 1M TEABF₄. Les meilleures performances à haute température sont obtenues pour l'électrolyte EC / MP. En effet, bien que le MP soit plus visqueux que les esters, sa constante diélectrique beaucoup plus élevée ($\epsilon_r = 36$ contre des ϵ_r a priori inférieures à 10) permet d'expliquer les bonnes conductivités obtenues pour les mélanges EC / MP.

III.1.3.2. Mélanges à base de sulfolane, S

Nous avons rencontré des problèmes de solubilité du TEABF_4 avec le MIPA et le MMOA comme co-solvants. Concernant l'addition du MMOA, seul un mélange avec 19 % de ce solvant a pu être étudié mais n'a pas obtenu une conductivité très élevée à 30°C ($\sigma \approx 6 \text{ mS.cm}^{-1}$). Alors qu'avec le MIPA, nous n'avons pas pu réaliser de mélanges. Une concentration 1 M en sel n'a pas pu être atteinte, même pour de faibles proportions de MIPA. De ce fait, les résultats des électrolytes avec ces deux co-solvants ne sont pas présentés.

Les conductivités à 30°C des électrolytes à base de MP comme co-solvant sont présentées dans la Figure 44.

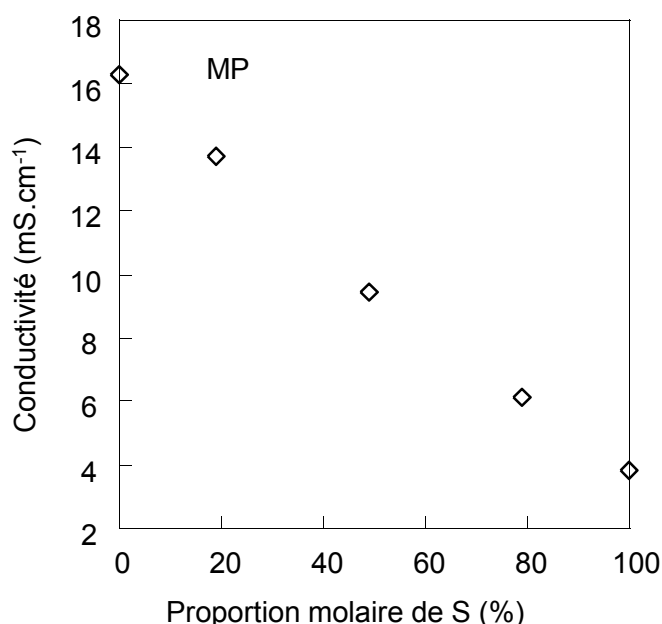


Figure 44 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de S et de co-solvant : MP et de TEABF_4 1 M

La constante diélectrique de S est légèrement supérieure à celle du MP : 43 pour le S contre 36 pour le MP. Par contre, la viscosité du S est très élevée et a pour valeur 7,97 mPa.s, soit dix fois supérieure à celle du MP. La constante diélectrique et la viscosité du mélange devraient tenir compte de ces deux paramètres antagonistes. L'ajout de MP, un solvant légèrement moins polaire et plus fluide que le S, a pour seul effet notable de diminuer la viscosité. Ici, c'est donc la diminution de la viscosité du mélange qui est à l'origine de l'élévation de la conductivité. Par exemple, pour l'électrolyte MP / S (51 / 49) + TEABF_4 1M, la conductivité est plus de deux fois supérieure à celle de S.

III.1.3.3. Influence de la température sur les conductivités

Les différents paramètres de l'équation VTF de la conductivité sont reportés dans le Tableau 17.

Solvants + TEABF ₄ 1 M	A_{σ} (S.m ⁻¹ .K)	E'_{σ} (kJ.mol ⁻¹)	T_0 (K)
EC	15 ± 4	4,6 ± 0,5	137 ± 10
MP (0,9 M)	12 ± 3	5,0 ± 0,8	117 ± 15
42 MP + 58 EC	19 ± 4	5,1 ± 0,5	129 ± 9
40 MMOA + 60 EC	13 ± 1	4,5 ± 0,2	135 ± 3
15 EDFA + 85 EC	16 ± 2	5,1 ± 0,3	125 ± 5
S	11 ± 4	5,6 ± 0,9	154 ± 12
19 MMOA + 81 S	22 ± 10	7,4 ± 1,3	119 ± 16

Tableau 17 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

En comparant les électrolytes binaires avec ceux mettant en jeu EC, MP et S, nous pouvons remarquer que l'addition d'un co-solvant a peu d'effet sur les valeurs A_{σ} et E'_{σ} . Les valeurs des T_0 obtenues pour les mélanges sont cohérentes avec les données de viscosité des solvants purs.

III.1.3.4. Coefficient de diffusion

Des mesures de coefficients de diffusion ont été réalisées à 40°C sur différents électrolytes, par RMN à gradient de champ pulsé (RMN PGSE). Les résultats sont présentés dans le Tableau 18.

Solvants + TEABF ₄ 1 M	D _{TEA⁺} (10 ⁻⁶ .cm ² .s ⁻¹)	D _{BF₄⁻} (10 ⁻⁶ .cm ² .s ⁻¹)	D _{sol} (10 ⁻⁶ .cm ² .s ⁻¹)	t ⁺	σ _{imp} à 40°C (mS.cm ⁻¹)	α
EC	3,94	5,90	6,31	0,40	21,2	0,60
58 EC + 42 MP	5,31	6,84	8,50	0,44	23,1	0,53
60 EC + 40 MMOA	5,09	6,56	8,42	0,45	19,5	0,47
86 EC + 14 MMOA	4,46	6,32	7,24	0,41	19,5	0,51

Tableau 18 : Coefficients de diffusion et nombre de transport t⁺ du cation TEA⁺, viscosité η des

solvants purs, taux de dissociation $\alpha = \frac{\sigma_{\text{RMN}}}{\sigma_{\text{imp}}}$, σ_{RMN} conductivité déterminée à partir des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion des ions sont compris entre 4 et 7.10⁻⁶ cm².s⁻¹ pour les différents électrolytes. Les coefficients de diffusion des ions sont directement corrélés à la viscosité de l'électrolyte. Dans cette étude, l'électrolyte le plus visqueux est l'EC + TEABF₄ (η = 1,96 mPa.s pour l'EC). L'addition de MP ou MMOA, de viscosité respective 0,89 mPa.s et 0,82 mPa.s, diminue la viscosité de l'électrolyte. Donc, comme attendu, nous obtenons des coefficients de diffusion pour les mélanges de solvants plus élevés que pour l'EC pur.

De plus, en comparant les coefficients de diffusion des TEA⁺ et BF₄⁻, il apparaît que l'anion BF₄⁻ se déplace plus rapidement que le cation TEA⁺, en accord avec la taille des ions. En effet, la taille de ces ions non solvatés est de 0,67 nm pour le TEA⁺ et de 0,48 nm pour le BF₄⁻ [113]. Il faut cependant noter que la taille des ions qui devrait être considérée est celle mettant en jeu l'ion et sa sphère de solvation.

Pour les électrolytes totalement dissociés (ions libres), la conductivité des électrolytes peut être estimée en utilisant les coefficients de diffusion déterminés par RMN, σ_{RMN} , via l'équation de Nernst-Einstein (Équation 15). Les coefficients de diffusion déterminés par RMN-PGSE concernent toutes les espèces présentes dans l'électrolyte, les ions isolés, les paires d'ions et les agrégats. Le phénomène de conductivité, quant à lui, ne prend en compte que la mobilité des espèces chargées car la mesure a lieu sous champ électrique. Ainsi, la comparaison de la conductivité mesurée sur la conductivité calculée par l'équation de Nernst-Einstein permet d'évaluer le taux de dissociation. En raison de l'association ionique, la conductivité calculée à partir des coefficients de diffusion déterminés par RMN

(σ_{RMN}) est supérieure à celle obtenue expérimentalement (σ_{exp}). Le rapport $\frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sigma_{\text{RMN}}}$ permet de

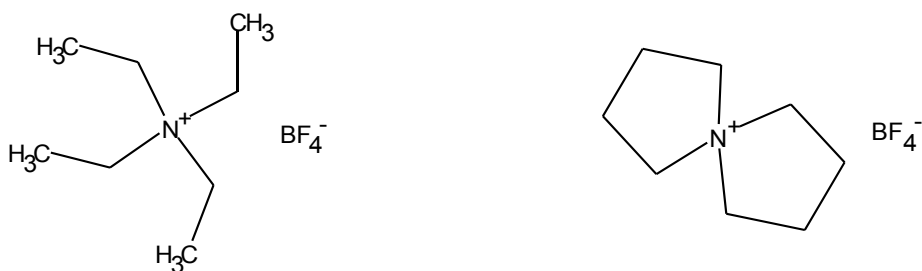
déterminer le pourcentage d'espèces contribuant réellement à la conduction ionique ou, simplement dit, le taux de dissociation.

Comme attendu, les degrés de dissociation des électrolytes sont inférieurs à l'unité, avec des valeurs comprises entre 0,47 et 0,6. Ces valeurs sont à associer à la présence, dans l'électrolyte, d'espèces non ioniques ne participant pas à la conduction du courant (paires d'ions et / ou agrégats neutres). L'électrolyte EC + TEABF₄ 1M possède le taux de dissociation le plus élevée avec $\alpha = 0,6$. Cette valeur relativement élevée est liée à la constante diélectrique élevée de l'EC et à la bonne capacité des sels d'ammonium à se dissocier [114].

Le taux de dissociation diminue avec l'incorporation d'un co-solvant ; la diminution du taux de dissociation est d'autant plus élevée que la proportion de co-solvant est élevée. Comme commenté précédemment, l'addition du MMOA et du MP induit une diminution de la constante diélectrique de l'électrolyte. Le milieu devient moins dissociant, en accord avec un taux de dissociation plus faible. Si l'on compare les mélanges, EC / MP (58 / 42) et EC / MMOA (60 / 40), le taux de dissociation du mélange à base de MP est légèrement plus élevé, $\alpha = 0,53$ contre 0,47. Cette différence est cohérente avec la constante diélectrique plus élevée du MP ($\epsilon_r = 36$) que celle du MMOA ($\epsilon_r < 10$).

III.1.4. Influence de la nature du sel sur la conductivité

De nombreux mélanges de solvants n'ont pu être testés en raison de la faible solubilité du TEABF₄. Un autre sel plus soluble a donc été évalué, le spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tétrafluoroborate (SBPBF₄), (Figure 45).



Tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄) Spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tétrafluoroborate (SBPBF₄)

Figure 45 : Structure moléculaires des sels utilisés

Afin d'évaluer l'impact de ce sel sur la conductivité, les mêmes mélanges binaires que ceux réalisés avec TEABF₄ ont été fabriqués et les valeurs de conductivité mesurées entre - 30 et 60°C. Dans un premier temps, nous avons d'abord mesuré les conductivités des électrolytes constitués d'un solvant seul et du SBPBF₄ en concentration molaire.

III.1.4.1. Mesure de conductivité des électrolytes constitués d'un seul solvant (monosolvant)

Pour les différents électrolytes étudiés, les conductivités obtenues avec le SBPBF₄ et le TEABF₄ à haute température sont quasi-équivalentes (Figure 46 et Figure 47). En présence de MP, GV et S les conductivités sont légèrement supérieures avec le SBPBF₄ 1 M, alors que pour les électrolytes à base d'EC et d'ACN, les conductivités sont légèrement inférieures. Concernant le MP et la GV, une concentration 1 M en TEABF₄ n'ayant pu être obtenue, (0,9 et 0,7 M respectivement), les conductivités légèrement plus faibles observées en présence de TEABF₄ peuvent être associées à la plus faible concentration en sel.

Pour le S, les deux sels sont solubles à 1 M. La conductivité légèrement plus élevée, donnée par le SBPBF₄, est probablement due à la viscosité légèrement plus faible du mélange S + SBPBF₄ 1 M comparativement à celle de S + TEABF₄ 1 M, respectivement 10,6 et 10,7 mPa.s à 40°C.

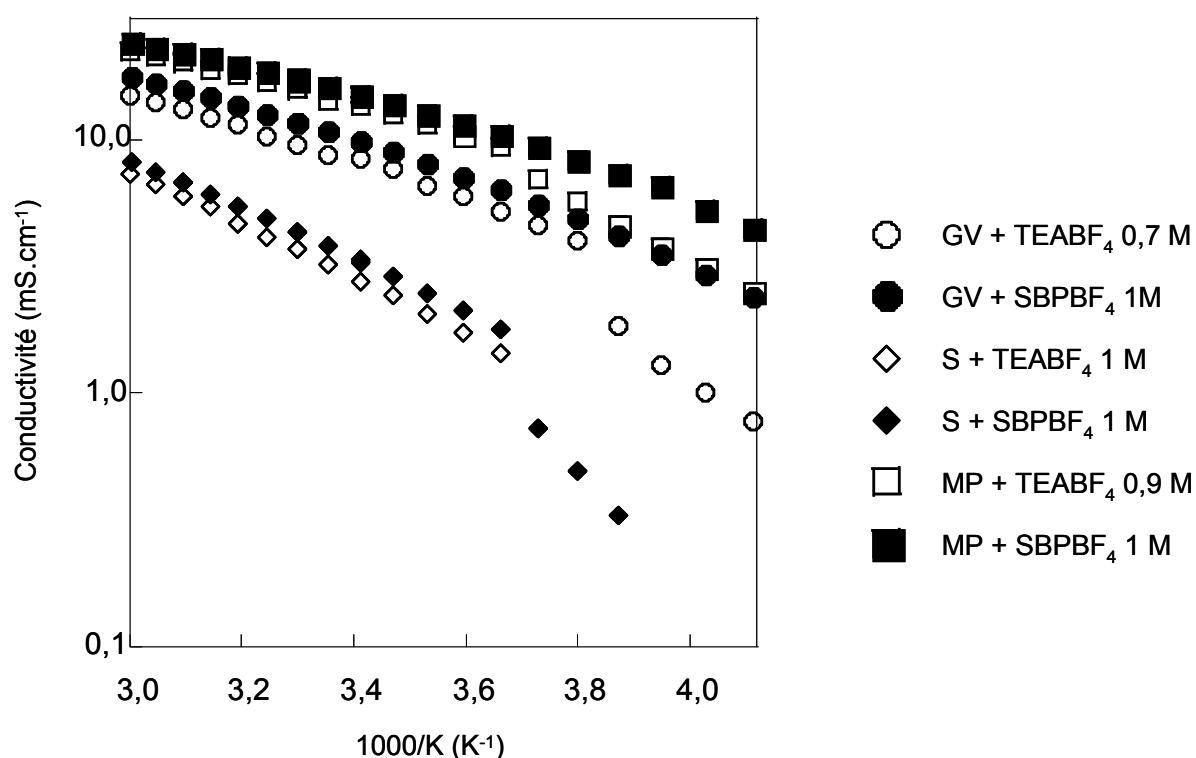


Figure 46 : Comparaison des valeurs de conductivité en fonction de la température pour la GV, le MP et le S avec du TEABF₄ ou du SBPBF₄ 1 M

Si l'on compare les conductivités à basse température pour les électrolytes à base de GV et MP, on observe, en présence de TEABF₄, une rupture de pente, vers 0°C avec le MP et -15°C avec la GV. Celle-ci peut être attribuée à une précipitation du sel. En revanche, pour le

SBPBF₄, la courbe conserve un comportement VTF jusqu'à - 30°C dans les conditions expérimentales de mesure. Pour le sulfolane, on note une chute de conductivité vers 0°C, plus marquée pour l'électrolyte S + TEABF₄ 1 M associé à la solidification de l'électrolyte. A partir de 0°C, les mesures de conductivité ne sont pas mesurables pour cet électrolyte ($\sigma < 10^{-4} \text{ mS.cm}^{-1}$).

Dans le cas des électrolytes mettant en jeu l'ACN et l'EC (Figure 47), on observe une plus faible conductivité en présence de SBPBF₄, en accord avec des viscosités légèrement plus élevées avec ce sel. Par exemple, à 40°C, la viscosité de l'EC vaut 2,5 mPa.s avec le TEABF₄ 1 M et 2,6 mPa.s pour le SBPBF₄ 1 M.

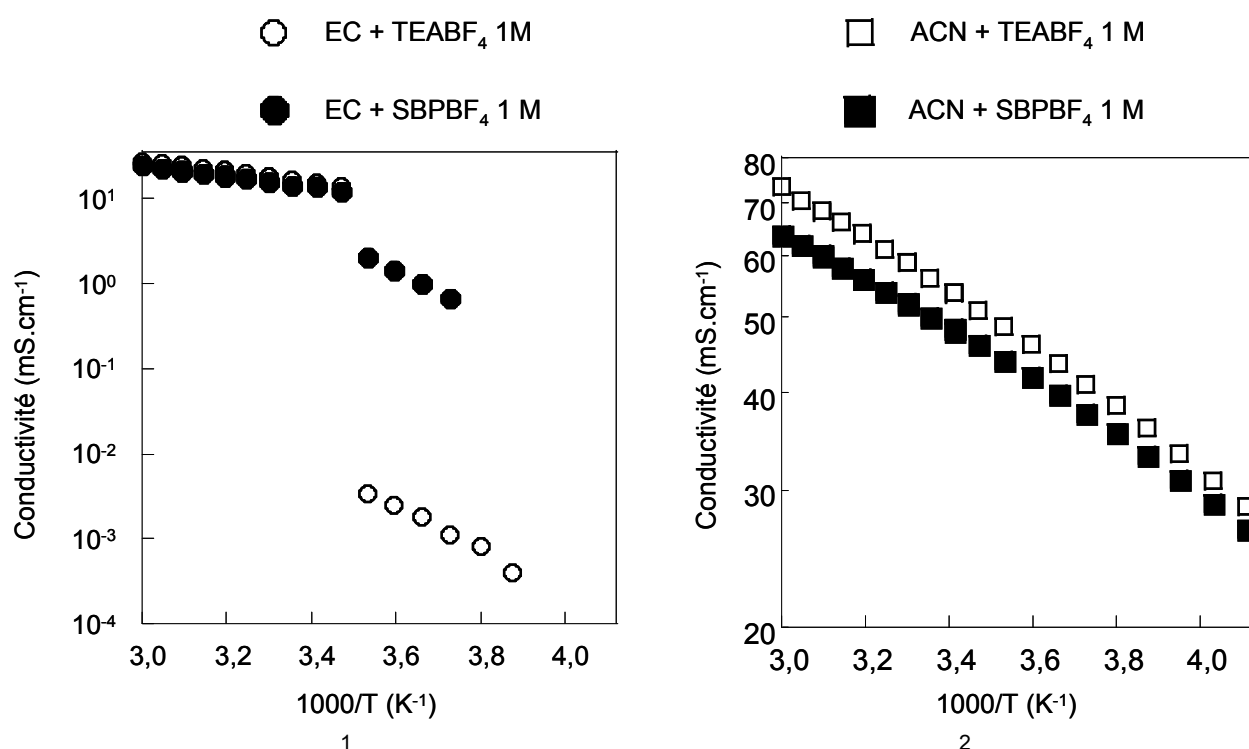


Figure 47 : Comparaison des valeurs de conductivité en fonction de la température pour l'EC (1) et l'ACN (2) avec TEABF₄ ou du SBPBF₄ 1 M

On remarque que la solidification de l'électrolyte avec de l'EC a lieu à la même température avec les deux sels. Par contre, la chute de conductivité est beaucoup plus importante avec le TEABF₄. Cette diminution brutale de la conductivité a été associée à la solidification de l'électrolyte. Cette différence entre les deux sels pourrait être attribuée à une cinétique de solidification de l'électrolyte plus rapide avec le TEABF₄ qu'avec le SBPBF₄ ou à une précipitation du sel pour l'électrolyte EC + SBPBF₄. Cette précipitation aurait pour effet de diminuer la concentration en sel et donc la conductivité, mais de manière moins radicale qu'une solidification totale de l'électrolyte.

III.1.4.2. Etude du comportement des électrolytes aux basses températures par DSC

Afin d'évaluer l'influence du sel et sa nature sur la solidification des solvants tels que l'EC, le S et la GV (solvants à température de solidification élevée), nous avons étudié les solvants et les électrolytes correspondant en DSC. Les évolutions du flux de chaleur en fonction de la température sont tracées Figure 48 et Figure 49.

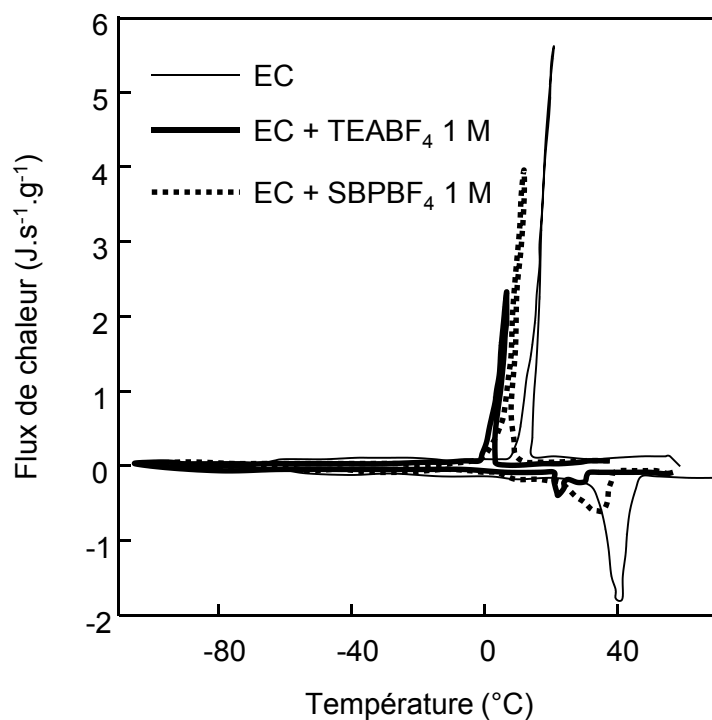


Figure 48 : Courbes DSC de l'EC avec ou sans TEABF₄ ou SBPBF₄

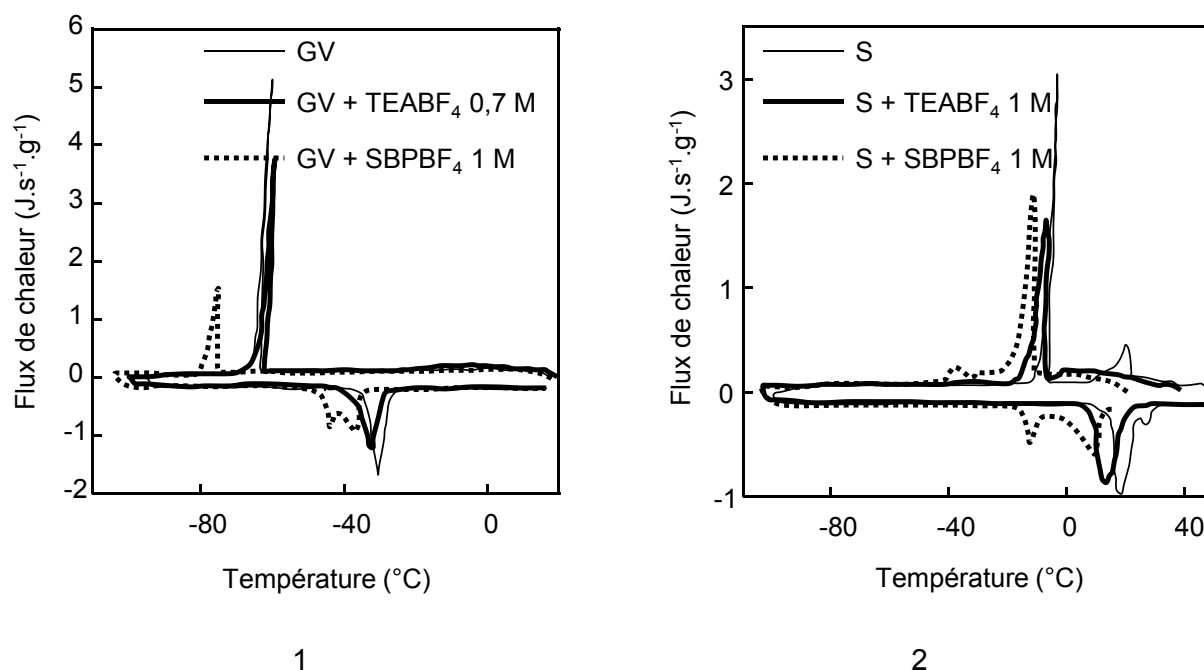


Figure 49 : Courbes DSC de la GV (1) et du S (2) avec ou sans TEABF₄ ou SBPBF₄

On remarque que pour GV, l'ajout de SBPBF₄ conduit à une diminution nette de la température de solidification comme il a été observé lors des mesures de conductivité. L'addition du TEABF₄ n'a aucun effet sur la température de cristallisation de la GV. Ceci pourrait être expliqué par une précipitation (lente) partielle ou totale du sel pour des températures proches de l'ambiante.

Pour EC, l'addition du sel retarde légèrement la solidification de l'électrolyte, les températures de solidification étant alors voisines de 0°C. Cette solidification est observée, en conductivité pour des températures légèrement supérieures. Cette différence de comportement peut s'expliquer par les différentes échelles de temps utilisées. Pour les mesures de conductivités, chaque mesure est acquise après 90 min de stabilisation en température. En revanche, pour la DSC la mesure s'effectue beaucoup plus rapidement (5°C.min⁻¹). De plus les phénomènes de cristallisation sont très sensibles à la présence d'aspérités (sur la capsule) ou particules pouvant influencer le phénomène de germination. Les deux sels induisent un signal quasi identique en DSC, ne pouvant expliquer la différence de comportement observée à froid en conductivité.

Pour le S, l'ajout de sel conduit à une diminution de la température de solidification, qui est légèrement plus basse avec le SBPBF₄. Les électrolytes se solidifient vers -10°C, une température inférieure à celle obtenue avec les électrolytes à base d'EC, en accord avec les températures relevées pour les chutes de conductivités des électrolytes EC + sel et S + sel.

III.1.4.3. Conductivité des électrolytes à base de mélanges binaires de solvants

Nous avons effectué les mêmes mélanges que ceux réalisés avec le TEABF₄ dans le paragraphe III.1.3, afin de comparer l'effet de la nature du sel.

III.1.4.3.a. Mélanges à base de carbonate d'éthylène, EC

Les conductivités mesurées à 30°C pour les mélanges MP + EC + SBPBF₄ 1 M sont données sur la Figure 50 et comparées à la conductivité des mélanges MP + EC + TEABF₄ 1 M.

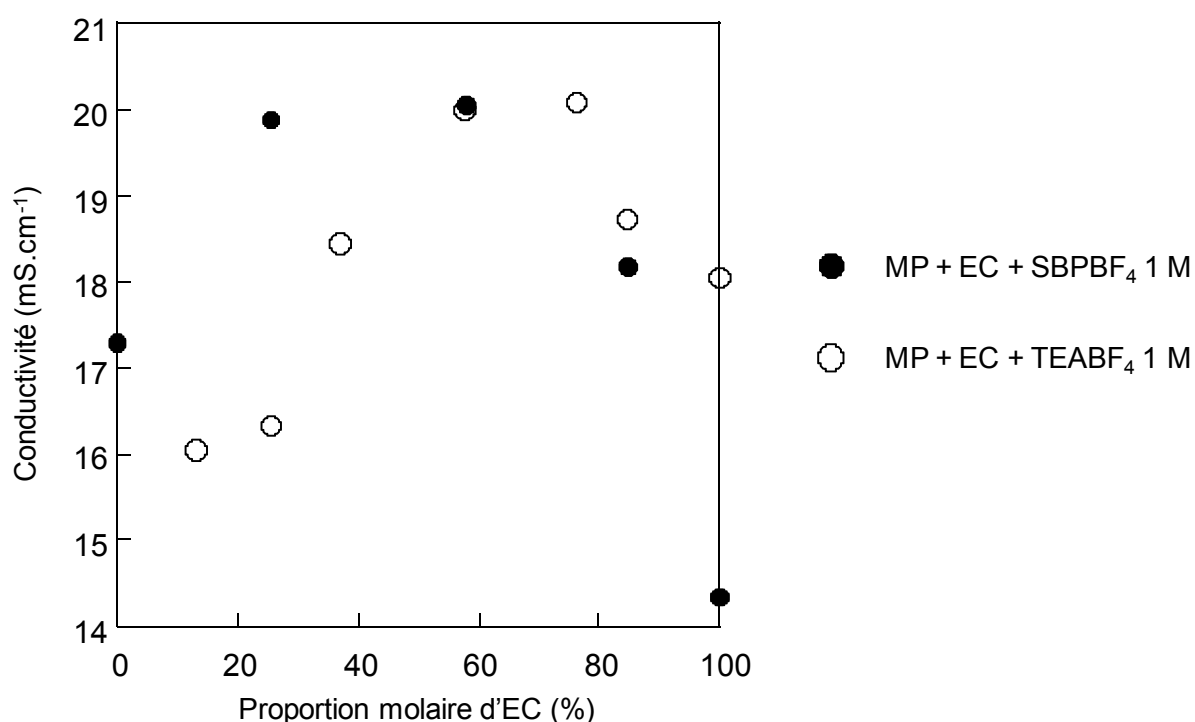


Figure 50 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélanges d'EC et de co-solvant MP et de SBPBF₄ 1 M

Comme avec le TEABF₄, les conductivités des électrolytes à base du mélange MP + EC + SBPBF₄ 1 M passent par un maximum. Alors que pour TEABF₄ le maximum se situe entre 50 % et 80 % en EC, pour le SBPBF₄ ce maximum semble être obtenu pour des proportions d'EC plus faibles, comprises entre 20 et 60 %. L'interprétation de ces résultats sera détaillée dans le chapitre 4, paragraphes IV.2.2 et IV.3.1. Pour les différents mélanges étudiés, les conductivités obtenues sont proches avec les deux sels.

La Figure 51 présente l'effet sur les conductivités à 30°C des mélanges d'EC avec MMOA ou MIPA. Les mesures obtenues avec le SBPBF₄ sont comparées à celles obtenues précédemment avec le TEABF₄. Du fait de la plus forte solubilité du SBPBF₄, l'influence de proportions plus élevées en co-solvant sur les conductivités a pu être évaluée.

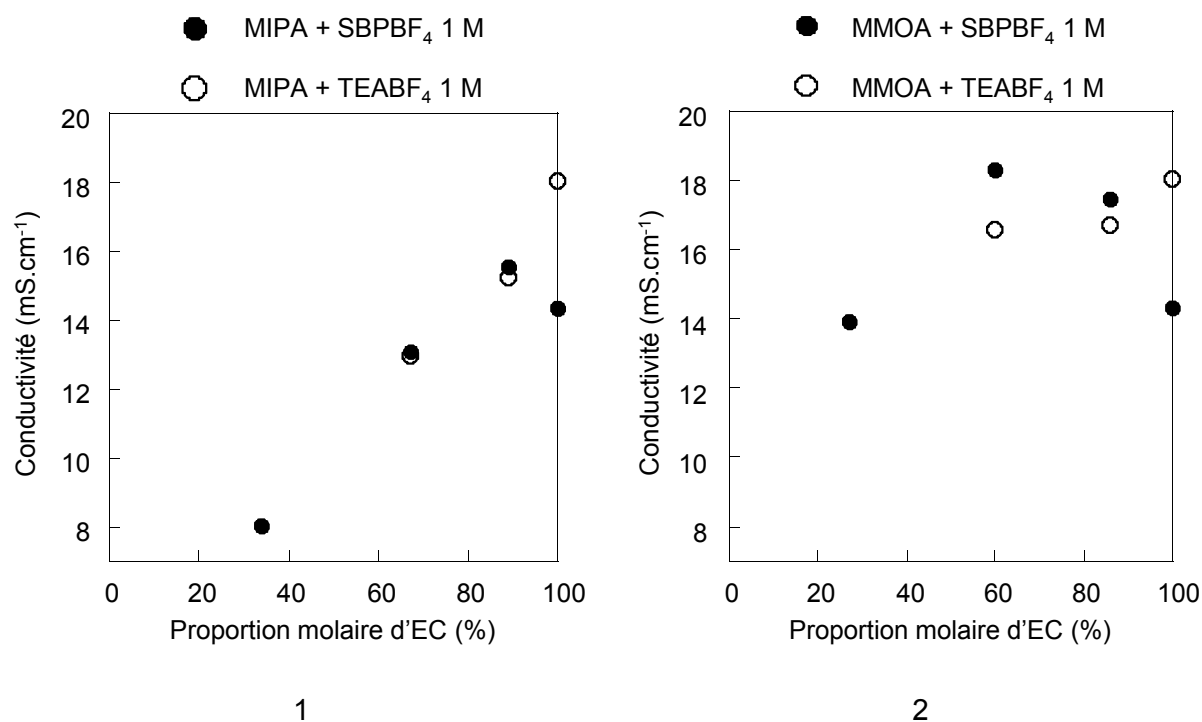


Figure 51 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange d'EC et des co-solvants MIPA (1) ou MMOA (2) et de SBPBF₄ 1 M ou de TEABF₄ 1 M

La faible diminution de conductivités observée lors du remplacement du TEABF₄ par le SBPBF₄ dans l'EC pur, n'est plus observée dès l'addition d'une faible proportion de co-solvant. L'ajout de 10 % en MIPA permet une faible augmentation de la conductivité de l'électrolyte EC + SBPBF₄ puis, comme observé pour le TEABF₄, on observe une diminution de la conductivité pour de plus fortes proportions en MIPA. Les explications données pour les mélanges EC / MIPA + TEABF₄ peuvent être reprises ici. La chute de conductivité est associée à la diminution importante de la constante diélectrique de l'électrolyte, non totalement compensée par une diminution de sa viscosité.

Pour les mélanges EC / MMOA + SBPBF₄, l'addition du MMOA permet d'augmenter la conductivité, avec un optimum atteint pour un électrolyte EC / MMOA (60 / 40) + 1M SBPBF₄, avec 18 mS.cm⁻¹ à 30°C. Cette augmentation de conductivité, non observée avec le TEABF₄, peut être associée à la meilleure solubilité du sel (énergie réticulaire plus faible du sel ou interactions ions / solvants plus fortes). Cette meilleure solubilité peut induire une meilleure dissociation du SBPBF₄ comme observé avec le PC [43]. Ce sel étant plus

facilement dissociable, le nombre d'ions libres est moins sensible à l'addition d'un solvant à faible constante diélectrique, comme le MMOA, dans un milieu très polaire. De plus, l'ajout du MMOA induit une diminution de la viscosité du milieu. Pour ces mélanges, c'est donc le facteur augmentation de la mobilité des ions qui l'emporte sur le terme diminution de la dissociation des ions jusqu'à 40 % en MMOA. Pour de plus fortes proportions, le milieu n'est plus assez polaire et la conductivité diminue.

La Tableau 19 résume les effets de l'addition d'EDFA et d'AE dans l'EC.

Solvants avec sel 1 M		Conductivité (mS.cm ⁻¹)	
		TEABF ₄	SBPBF ₄
-	100 % EC	18,1	14,3
15 % AE	85 % EC	18,7	18,7
15 % EDFA	85 % EC	17,6	17,4

Tableau 19 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange EC / co-solvants (AE et EDFA) et de sel 1 M

Les conductivités obtenues avec les deux sels sont équivalentes pour les mélanges EC / AE et EC / EDFA. L'addition de l'AE induit une augmentation de conductivité très faible en présence de TEABF₄ et plus importante avec le SBPBF₄. L'addition d'EDFA induit une diminution de la conductivité en présence de TEABF₄ alors qu'en présence de SBPBF₄, la conductivité augmente. Les mêmes conclusions que celles données pour les mélanges EC / MMOA peuvent être faites. Si l'on compare les résultats obtenus avec les 4 esters étudiés et le SBPBF₄, les valeurs obtenues sont cohérentes avec la viscosité des différents co-solvants. Pour les proportions 85 % EC / 15 % ester, les conductivités peuvent être classées par ordre croissant comme suit :

$$\sigma_{EC/AE} > \sigma_{EC/EDFA} \approx \sigma_{EC/MMOA} > \sigma_{EC/MIPA}$$

Cet ordre est équivalent à celui obtenu avec le TEABF₄, excepté les conductivités équivalentes obtenues pour les mélanges EC / EDFA et EC / MMOA avec le SBPBF₄ alors qu'en présence de TEABF₄, le mélange EC / MMOA était légèrement moins conducteur (17,5 mS.cm⁻¹ pour l'électrolyte EC / EDFA + 1M TEABF₄ et 16,7 mS.cm⁻¹ pour l'électrolyte EC / MMOA + 1M TEABF₄)

III.1.4.3.b. Mélanges à base de γ -valérolactone, GV

Les conductivités à 30°C pour les différentes compositions d'électrolytes à base de MP et de GV sont présentées dans la Figure 52.

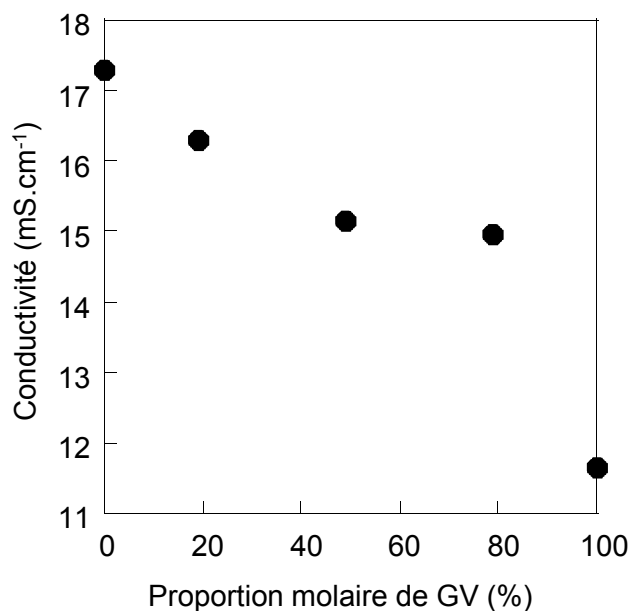


Figure 52 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de GV et du co-solvant : MP et de SBPBF₄ 1 M

L'ajout de MP dans la GV augmente la conductivité. Cette augmentation est associée à la diminution de la viscosité. En effet, le MP et la GV ont des constantes diélectriques proches, de l'ordre de 35, mais une viscosité différente (1,48 mPa.s pour la GV et 0,89 mPa.s pour le MP).

En ce qui concerne le MIPA et le MMOA, plusieurs mélanges ont pu être réalisés avec le SBPBF₄ (Figure 53).

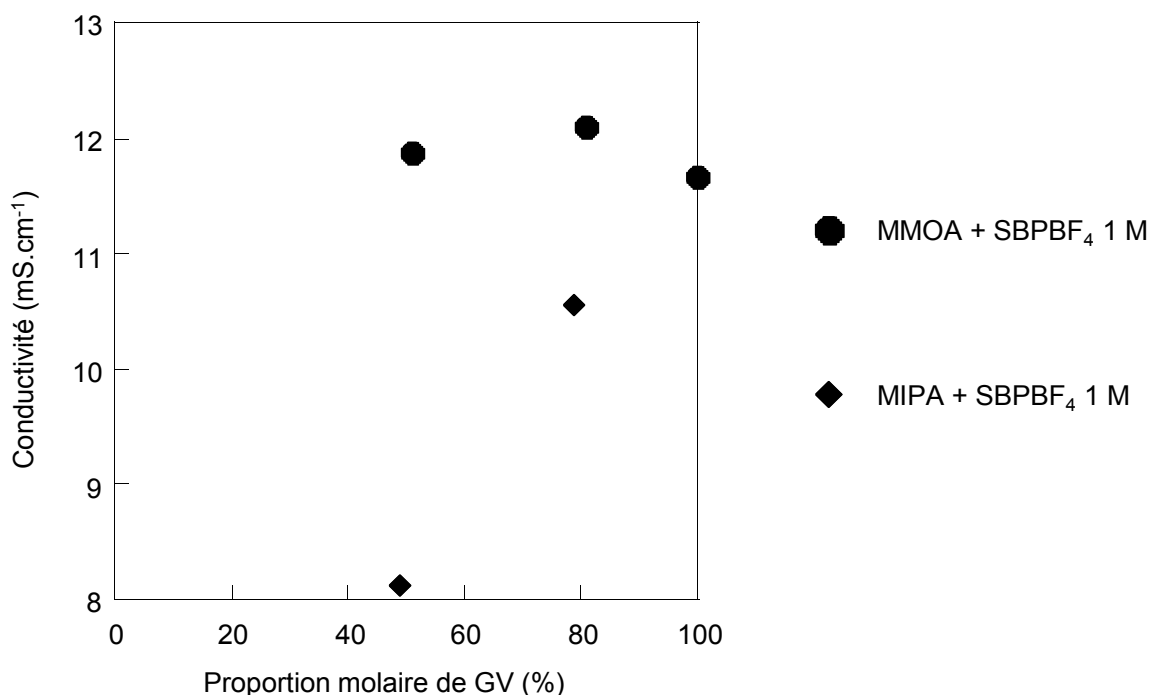


Figure 53 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélanges de GV et des co-solvants MIPA ou MMOA et de SBPBF₄ 1 M

On constate que l'ajout de MIPA dans la GV entraîne une diminution de la conductivité que nous avons associée pour les mélanges précédemment étudiés, à l'impact négatif d'une diminution de la constante diélectrique du mélange plus important que l'impact positif de la diminution de viscosité. Le MMOA étant moins visqueux que le MIPA, l'addition de ce solvant induit une quasi invariance de la conductivité.

Les effets de l'ajout de l'AE et l'EDFA dans la GV sur la conductivité sont donnés dans le Tableau 20.

Solvants avec SBPBF ₄ 1 M		Conductivité (mS.cm ⁻¹)
-	100% GV	11,7
20% AE	80 % GV	12,6
20% EDFA	80 % GV	12,3

Tableau 20 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de GV desco-solvants AE et EDFA et de SBPBF₄ 1 M

Comme pour le MMOA, l'ajout de l'AE et d'EDFA dans la GV n'augmente pas de manière significative la conductivité.

Cet effet est contraire à ce qui a été observé pour les mélanges à base d'EC. En effet, des conductivités supérieures à celle de l'électrolyte EC + SBPBF₄ 1M ont été obtenues par addition de l'EDFA, le MMOA et l'AE. Cette différence peut s'expliquer par les propriétés intrinsèques de la GV et de l'EC. La GV a une constante diélectrique plus faible que l'EC (34 contre 90 respectivement) et une viscosité plus faible (1,48 mPa.s pour la GV contre 1,96 pour l'EC à 40°C). L'ajout d'un solvant à faible constante diélectrique (inférieure à 10) diminue, a priori, plus notablement la dissociation des ions dans un solvant dont la constante diélectrique est moyenne que pour un solvant dont la constante diélectrique est très élevée. De plus, la diminution de viscosité par addition de co-solvants est moins forte pour les électrolytes à base de GV, les viscosités de la GV et des co-solvants étudiés étant plus proches, que pour les électrolytes à base d'EC.

III.1.4.3.c. Mélanges à base de sulfolane, S

Les conductivités à 30°C pour les différentes compositions d'électrolytes à base de MP et de S sont présentées dans la Figure 54.

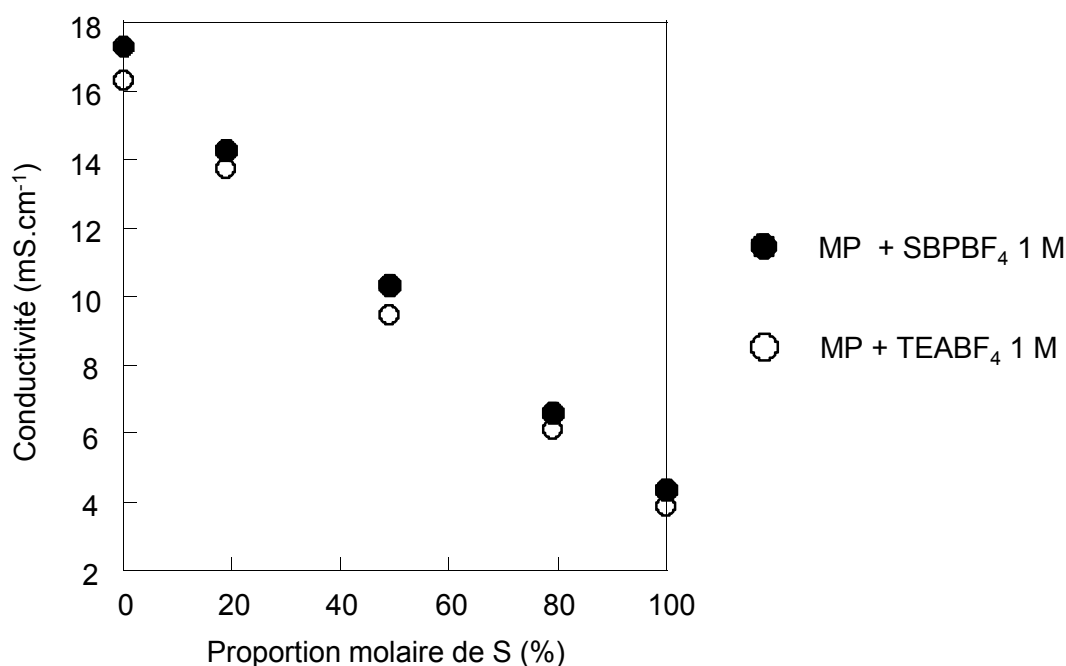


Figure 54 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélanges de S et du co-solvant MP et de SBPBF₄ ou TEABF₄ 1 M

Tout comme avec le TEABF₄, l'ajout de MP dans le S augmente la conductivité. Les conductivités obtenues pour les différents mélanges sont identiques pour le SBPBF₄ et le TEABF₄.

En ce qui concerne le MIPA et le MMOA, plusieurs mélanges ont pu être réalisés avec le SBPBF_4 , Figure 55.

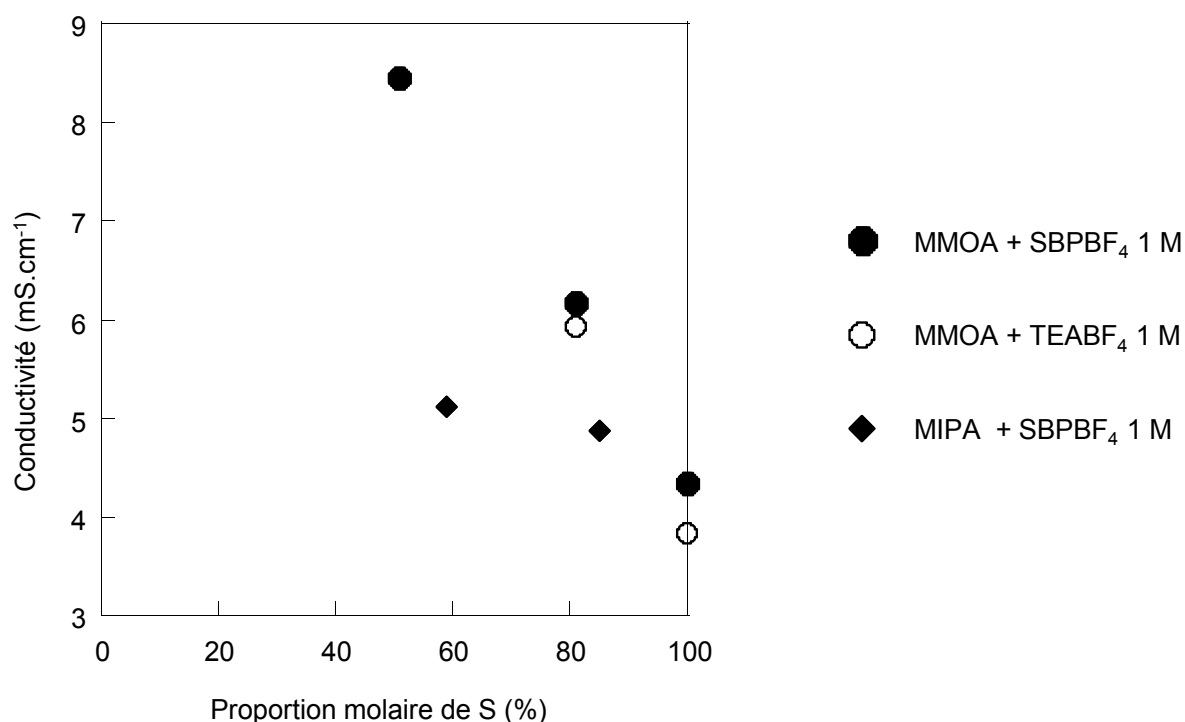


Figure 55 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de S et des co-solvants MIPA et MMOA et de SBPBF_4 1 M ou de TEABF_4 1 M

Du fait de sa viscosité plus forte comparativement aux autres esters évalués, l'addition du MIPA n'induit qu'une faible augmentation de la conductivité. En revanche, l'addition du MMOA, EDFA et AE (Tableau 21, Figure 55) dans le S, induisent une augmentation notable de la conductivité. Cette augmentation est légèrement plus faible avec le MMOA. Les conductivités pour les mélanges MMOA + S (19 / 81) sont équivalentes pour les deux sels, comme observé pour les mélanges S + MP. L'addition de 51 % de MMOA permet d'obtenir une conductivité de 8,5 mS.cm⁻¹.

Solvants avec SBPBF ₄ 1 M		Conductivité (mS.cm ⁻¹)
-	100% S	4,3
20 % AE	80 % S	6,6
20 % EDFA	80 % S	6,6
19 % MMOA	81 % S	6,2
15% MIPA	85 % S	4,9

Tableau 21 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de S et des co-solvants EDFA ou AE et de SBPBF₄ 1 M

III.1.4.3.d. Conclusion

Afin de visualiser plus facilement l'effet de la nature du sel sur la conductivité des électrolytes à 30°C, nous avons comparé les différents mélanges. Etant donné le nombre de mélanges, il est plus facile de les comparer pour une même composition volumique. Ainsi, nous comparons les mélanges contenant 80 % en volume de solvants (EC ou S), 20 % de co-solvants (MP, MIPA, MMOA, EDFA ou AE) et du TEABF₄ ou SBPBF₄ dans la Figure 56 et la Figure 57.

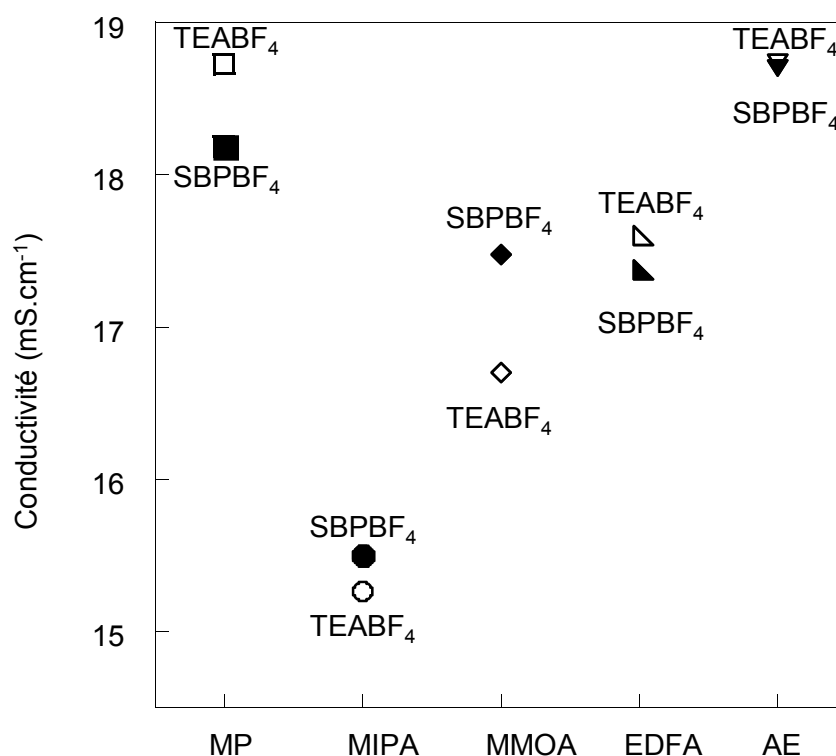


Figure 56 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélanges de solvants comprenant 80 % en volume d'EC

Si on écarte l'AE à cause de son inflammabilité, les meilleurs électrolytes sont ceux constitués avec d'EDFA, le MMOA et le MP.

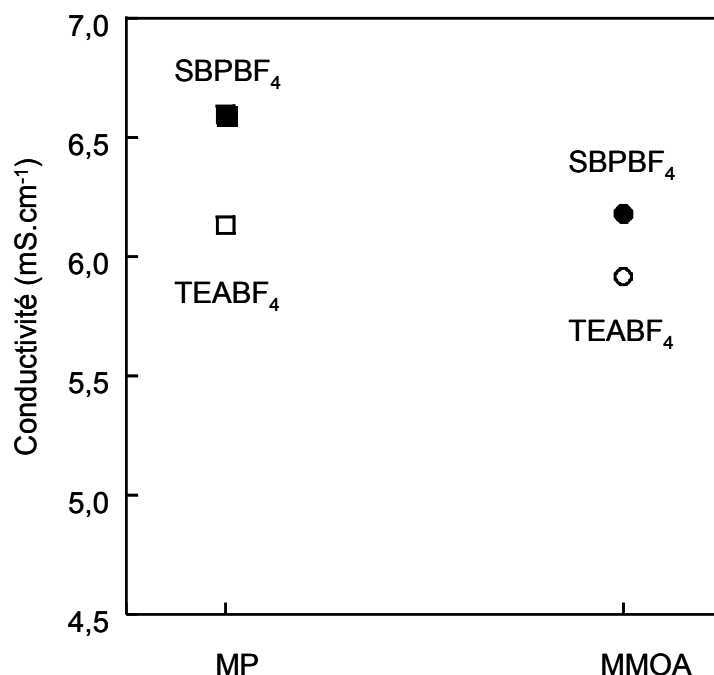


Figure 57 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélanges de solvants contenant 80 % en volume de S

Pour la plupart des électrolytes à base d'EC, la nature du sel n'a qu'une influence mineure sur les conductivités. Seul l'électrolyte EC / MMOA + SBPBF₄ a une conductivité légèrement plus élevée que l'électrolyte de même composition en solvants + TEABF₄. Pour les mélanges EC / MP, on observe le contraire. L'électrolyte MP + EC + TEABF₄ 1 M est légèrement plus conducteur que l'électrolyte MP + EC + SBPBF₄ 1 M. L'effet le plus notable reste la nature du co-solvant.

Les conductivités obtenues avec 80 % de S sont peu dépendantes de la nature du sel. Les conductivités voisines pour les mélanges S / MP et S / MMOA s'expliquent par la faible quantité de co-solvant des mélanges comparés sur la Figure 57, l'écart de conductivité augmentant pour de plus fortes proportions en co-solvant (Figure 54 et Figure 55).

III.1.4.3.e. Influence de la température sur la conductivité

Comme dans le paragraphe III.1.3.3 (p. 90), nous avons utilisé l'Équation 19 afin de lisser les courbes de la conductivité en fonction de l'inverse de la température.

$$\sigma.T = A_{\sigma} \exp\left(\frac{-E'_{\sigma}}{R(T-T_0)}\right) \quad \text{Équation 19}$$

En tenant compte des incertitudes de calcul, on constate que nous avons des paramètres de l'équation VTF similaires pour les électrolytes composés de SBPBF₄ et ceux utilisant le TEABF₄, soit un A_{σ} de l'ordre de $20.10^3 \text{ S.m}^{-1}.\text{K}$ et un E'_{σ} de l'ordre de 5 kJ.mol^{-1} .

III.1.4.4. Concentration du sel

Pour évaluer l'influence de la concentration du sel, nous avons choisi de travailler avec le SBPBF₄ pour des concentrations allant de 0,8 à 2 M. En effet, ce sel étant plus soluble que le TEABF₄, plus de mélanges peuvent être étudiés.

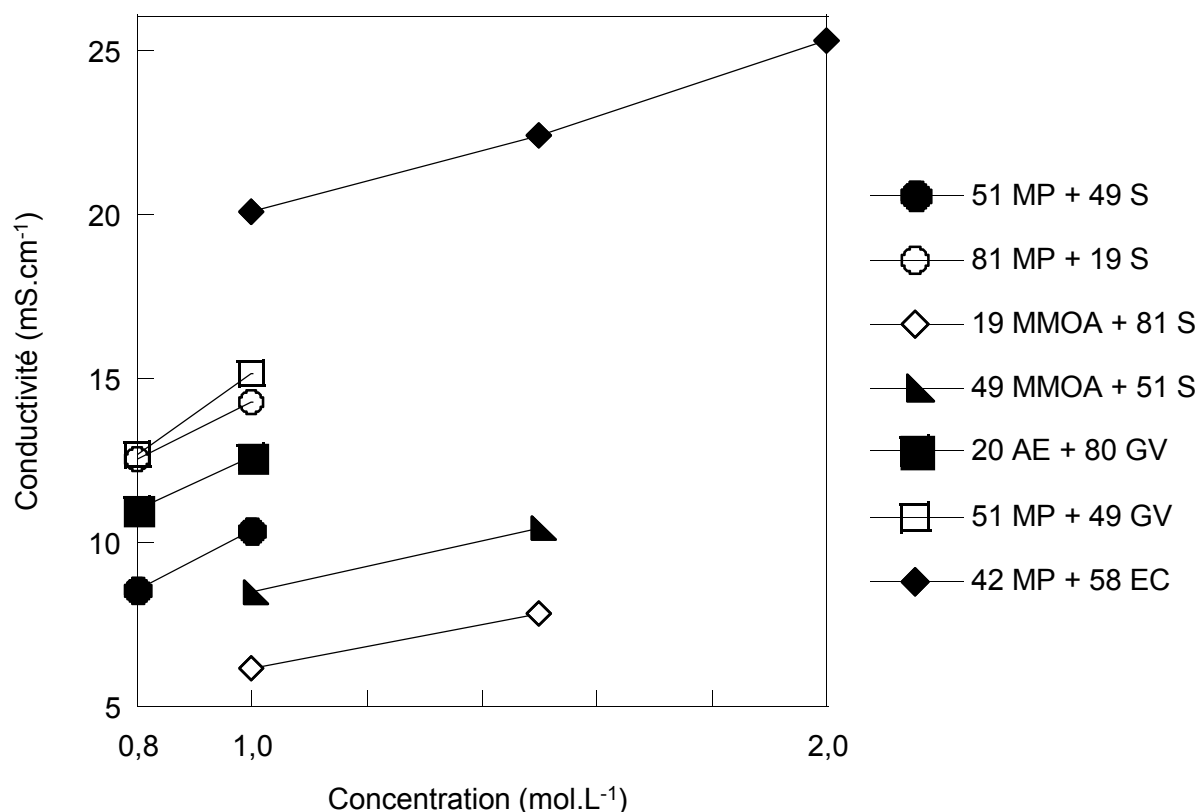


Figure 58 : Conductivité à 30°C des électrolytes à base de mélange de solvants (proportion molaire) en fonction de la concentration molaire en SBPBF₄

Pour les différents mélanges évalués, dans la gamme de concentrations étudiée (très étroite pour certains électrolytes), la conductivité augmente avec la quantité de sel. Pour le mélange MP / EC (42 / 58), de très bonnes conductivités sont obtenues avec une concentration 2 M,

nettement supérieures à celles obtenues à 1 M, indiquant une bonne dissociation du SBPBF₄ à forte concentration dans ce mélange. Il faut cependant noter qu'une forte concentration en sel présente deux inconvénients majeurs qui sont le coût et une précipitation possible du sel à basse température.

III.2. Estimation du point éclair par des mesures DSC

Une caractéristique importante des électrolytes pour supercondensateur est qu'ils doivent présenter un point éclair élevé. Bien que l'acétonitrile soit le solvant le plus fréquemment utilisé dans les supercondensateurs, son point éclair est très bas (2°C). Ceci explique que dans les communautés scientifique et industrielle, de nouveaux électrolytes soient élaborés. C'est dans ce contexte que nous avons tenté d'effectuer de manière indirecte une mesure de la valeur du point éclair de différents électrolytes. N'ayant pas eu à notre disposition un appareillage de mesures permettant de déterminer des points éclairs à basse température, nous avons utilisé la DSC afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'un co-solvant et / ou d'un sel sur la température d'évaporation (et donc de manière indirecte sur le point éclair du solvant le plus volatil).

Les publications sur les études des interactions par mesure de température d'évaporation par DSC sont rares. Toutefois, des travaux menés par Wang et al. [115] sur l'évolution de la température d'évaporation par DSC de systèmes contenant de l'eau et des polymères, révèlent la présence d'interactions entre les composants. En effet, l'ajout de 61 % en masse de poly(alcool vinylique) dans l'eau augmente la température d'évaporation du mélange de 8°C par rapport à celle de l'eau. Ils expliquent ce phénomène grâce à la théorie moléculaire de mouvement : un liquide peut se transformer en gaz seulement si la molécule liquide a suffisamment d'énergie cinétique pour vaincre les interactions intermoléculaires. Si les interactions intermoléculaires entre les composants d'un mélange sont plus fortes que celles entre les composants purs, alors le mélange sera plus difficile à évaporer [115].

Les mesures d'évaporation des solvants ont été réalisées en capsule scellée. En effet, en cellules ouvertes, les mesures n'étaient pas reproductibles, avec de forte variation de la température d'évaporation du solvant étudié. Toutes les mesures ont été effectuées plusieurs fois, jusqu'à obtenir au moins 5 mesures identiques. Du fait de l'utilisation de capsules scellées, la température d'évaporation des solvants est parfois supérieure à la valeur thermodynamique. En effet, la mesure peut être affectée par l'élévation de la pression à l'intérieur de la capsule, due à l'évaporation du solvant.

III.2.1. Influence du sel sur les mélanges sel / solvant

Nous avons étudié l'influence du sel TEABF_4 sur la température d'évaporation de l'acétonitrile et du méthoxypropionitrile dont les points éclair sont respectivement de 6 et 66°C. Cette étude a été conduite pour des mélanges solvant / sel avec différentes concentrations en sel. D'une manière générale, on observe que l'addition de TEABF_4 augmente la température d'évaporation des deux solvants étudiés.

L'évolution de la température d'évaporation de l'ACN en fonction de la quantité de sel est présentée dans la Figure 59.

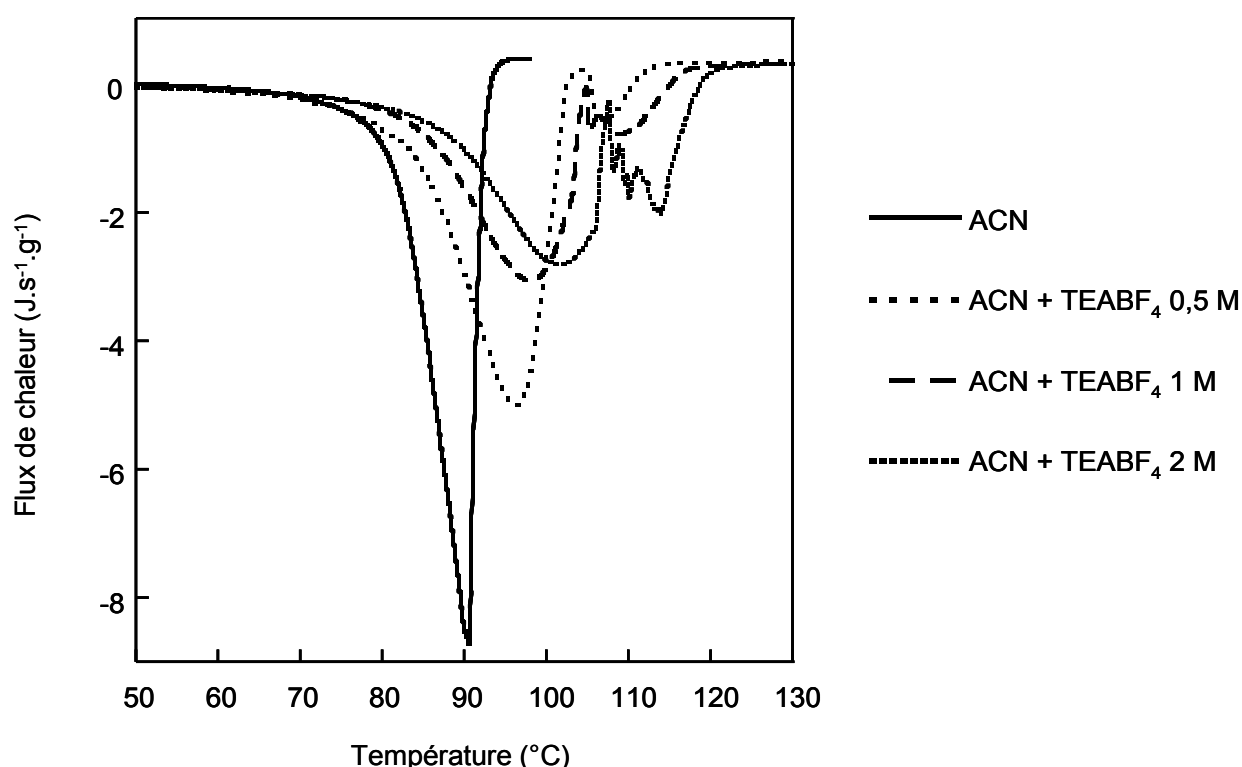


Figure 59 : Courbes de DSC de l'ACN avec et sans TEABF_4

Pour l'acétonitrile, les gains sur la température d'évaporation (mesurée au sommet du pic principal) obtenus grâce à l'ajout de TEABF_4 sont de 6, 8 et 12°C avec une concentration en sel de respectivement 0,5, 1 et 2 M.

On observe la présence de deux pics endothermiques dès que l'on ajoute du sel dans l'acétonitrile. L'aire du deuxième pic croît (par rapport à l'aire totale) avec la concentration en sel. Le rapport des enthalpies de ces deux pics a été calculé pour chaque concentration en TEABF_4 . Le premier pic pourrait correspondre à l'évaporation de l'ACN en faible interaction avec le sel et le deuxième pic à l'évaporation de l'ACN associé fortement au sel (Figure 60).

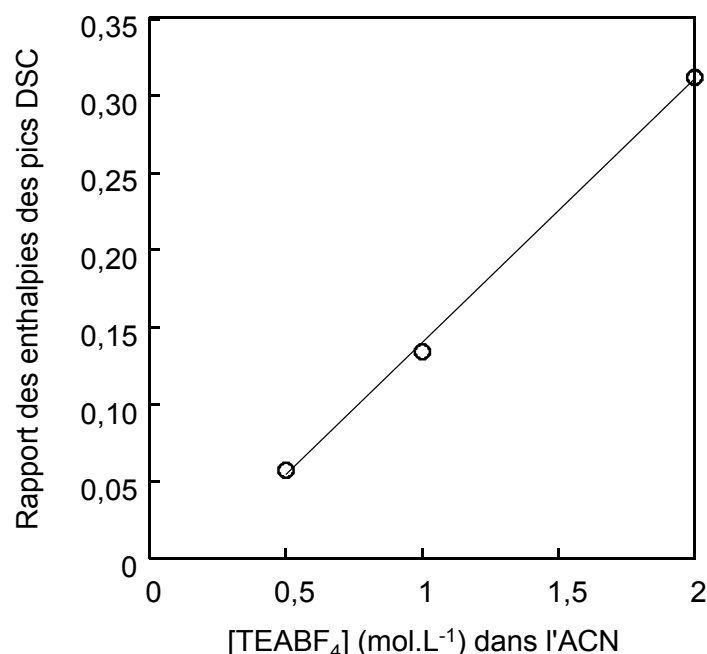
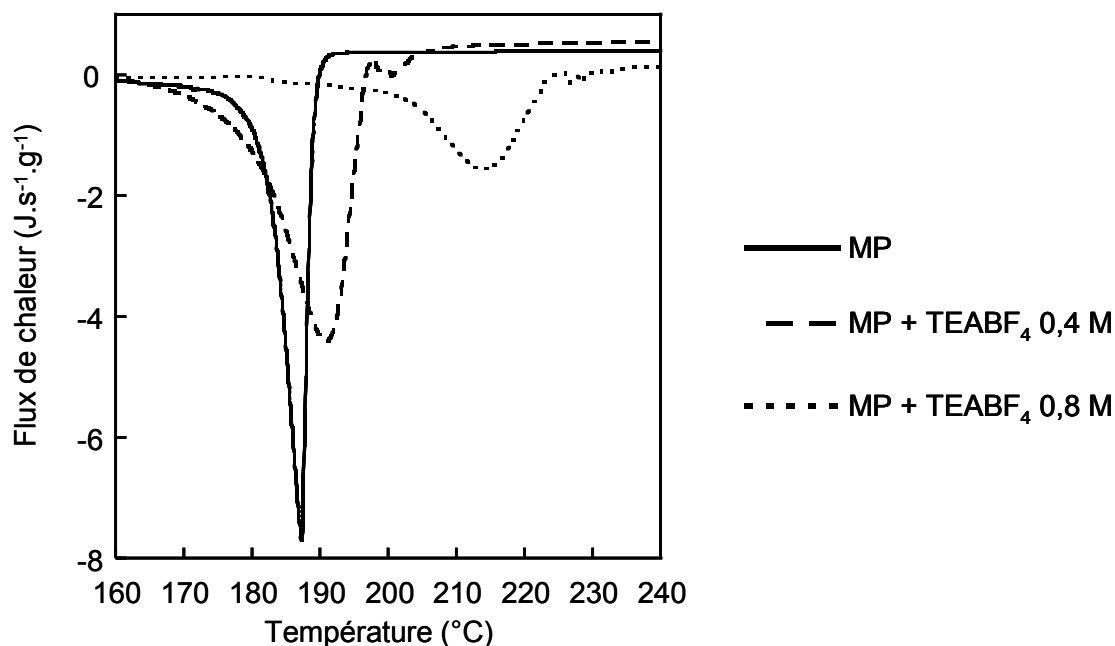


Figure 60 : Rapport des enthalpies des deux pics DSC en fonction de la concentration en sel

A partir de la pente de cette droite, on peut estimer un rapport ACN / $TEABF_4$ pour l'ACN s'évaporant à haute température de 3 molécules d'ACN par molécule de $TEABF_4$. Cette valeur est beaucoup plus faible que le nombre de molécules d'ACN solvant les ions TEA^+ et BF_4^- qui est respectivement de 15,5 et 7 [103]. Mais ce nombre de molécules tient compte de toutes les molécules solvatantes, pas seulement les molécules de la première sphère de solvation. De plus, ces valeurs sont obtenues par calcul, alors que la mesure DSC est dynamique, l'augmentation de la température influençant les phénomènes de solvation.

Contrairement à l'ACN où deux pics sont observés, l'ajout du $TEABF_4$ dans le MP ne se traduit essentiellement que par un déplacement du pic endothermique vers les plus hautes températures (Figure 61). On peut cependant observer un pic de faible intensité pour des températures supérieures à celles du pic principal.

Figure 61 : Courbes de DSC du MP avec et sans TEABF₄

Pour le MP, les gains sur la température d'évaporation, mesurée au sommet du pic principal, obtenus grâce à l'ajout de TEABF₄ sont de 4 et 27°C avec une concentration en sel respectivement de 0,4 et 0,8 M.

Les gains sur la température d'évaporation obtenus en ajoutant du TEABF₄ sont plus importants pour le MP que pour l'ACN. En effet, pour MP + TEABF₄ 0,8 M, la température d'évaporation est augmentée de 27°C alors que pour ACN + TEABF₄ 1 M, ce gain n'est que de 8°C. Il faut cependant noter que l'évaporation du MP pur, dans nos conditions expérimentales, est mesurée pour une température bien supérieure à la valeur thermodynamique (180°C, pris au début d'évaporation, contre 165°C). Dans ces conditions, ce décalage qui n'a pas été observé pour l'ACN ne nous permet pas d'interpréter correctement la différence observée entre le MP et l'ACN.

III.2.2. Influence du co-solvant sur les mélanges solvant / solvant

Nous avons étudié l'impact de l'ajout d'EC sur trois solvants : l'ACN, l'AE et le MP. Nous avons choisi l'EC car c'est un des solvants sélectionnés dans les mélanges de solvants que nous avons étudiés. L'EC a un point éclair et une température d'ébullition très élevés dont les valeurs sont respectivement 143°C et 240°C sous 740 mmHg. Ainsi, l'ajout d'EC dans le cas d'une forte interaction solvant / solvant, devrait pouvoir élever le point éclair des mélanges dont l'un des constituants a un point éclair faible, comme l'AE ou l'ACN.

L'évolution de la température d'évaporation de l'ACN en fonction de la quantité d'EC ajoutée est présentée sur la Figure 62.

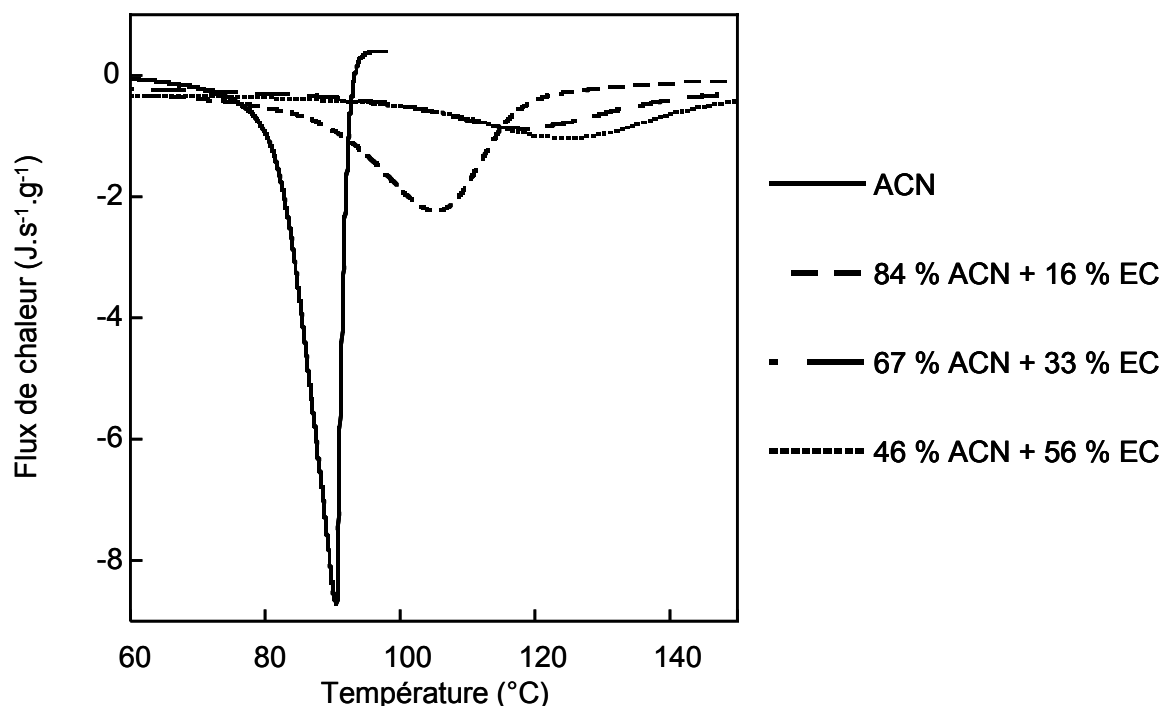


Figure 62 : Courbes DSC de l'ACN avec différentes proportions molaires en EC

L'ajout d'EC conduit à un fort déplacement du pic vers les plus hautes températures d'évaporation de l'ACN. En effet, les gains en température d'évaporation obtenus grâce à l'ajout d'EC sont de 20, 25 et 27 °C pour respectivement 16, 33 et 56 % d'EC. Le décalage en température met en évidence les relatives fortes interactions ACN / EC. Selon notre étude, une faible quantité d'EC (environ 16 % en mole soit 20 % en volume ce qui correspond à 0,8 mole d'EC pour 4,2 moles d'ACN) suffit, via des interactions dipolaires ACN / EC importantes, pour décaler notablement la température d'évaporation. Toutefois, une augmentation supplémentaire de la proportion d'EC ne conduit pas à une plus forte augmentation de la température d'évaporation de l'ACN. Ceci montre que, bien que les interactions EC / ACN soient relativement fortes, celles-ci sont du même ordre de grandeur que celles mises en jeu dans l'ACN pur.

Compte tenu que l'ajout d'un solvant peu volatil comme l'EC à un solvant volatil a un fort impact sur l'évaporation de ce dernier, on peut supposer que cela conduit également à une augmentation importante du point éclair.

En ce qui concerne l'AE dont le point éclair (- 3 °C) est inférieur à celui de l'ACN, l'ajout d'EC contribue également à une augmentation de la température d'évaporation (Figure 63).

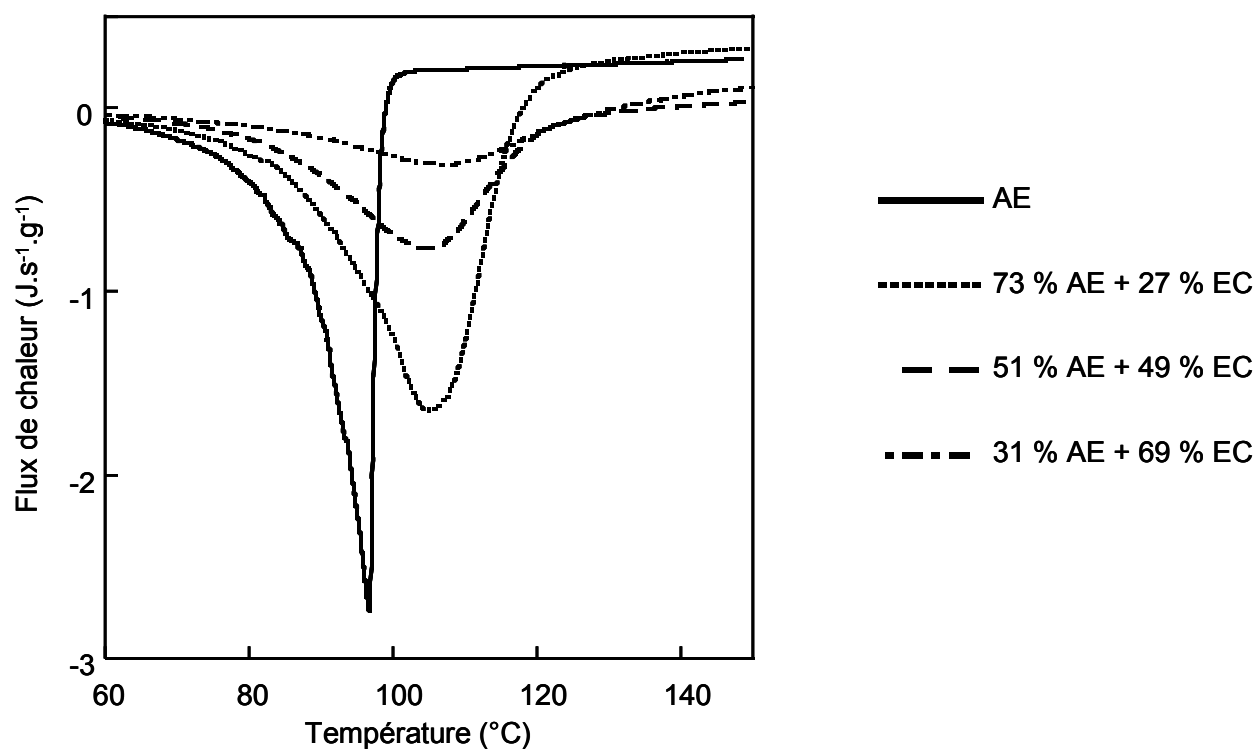


Figure 63 : Courbes DSC de l'AE avec différentes proportions molaires en EC

Ici, l'augmentation est plus faible que celle observée pour l'ACN (Figure 64) puisque le pic endothermique est déplacé de 7, 10 et 12°C pour respectivement 27, 49 et 69 % en mole d'EC. Ceci montre que les interactions AE / EC sont plus faibles que celles mises en jeu pour le mélange ACN / EC, en accord avec la plus forte polarité de l'ACN comparativement à l'AE.

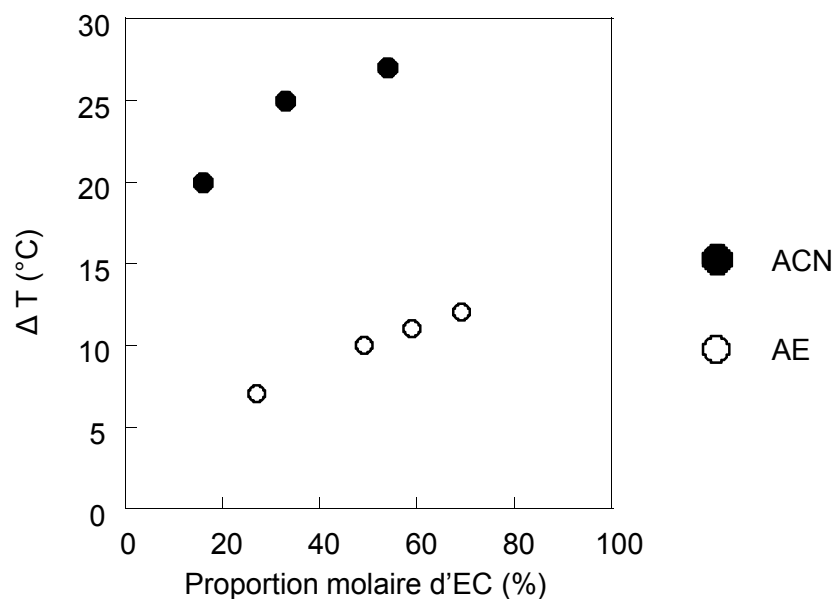


Figure 64 : Evolution des gains de température d'évaporation pour les mélanges d'AE et d'ACN avec EC en fonction de la proportion molaire d'EC

Le MP est un solvant dont le point éclair est assez élevé : 66°C. L'impact de l'ajout d'une quantité d'EC dans le MP sur la température d'évaporation est présenté dans la Figure 65.

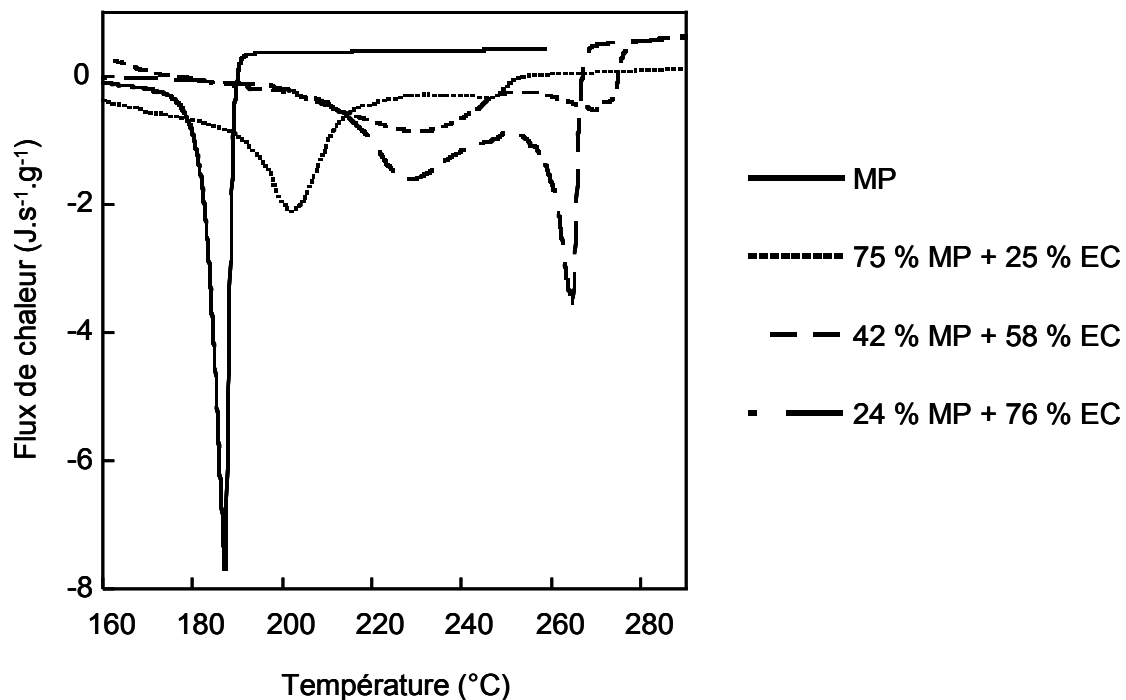


Figure 65 : Courbes DSC du MP avec différentes proportions molaires en EC

Comme pour l'ACN, l'ajout d'EC dans le MP décale les pics endothermiques vers les hautes températures. Le décalage en température est très important avec une augmentation respectivement de 15, 41 et 41°C pour 25, 58 et 76 % d'EC. Il faut cependant noter que l'évaporation du MP pur, dans nos conditions expérimentales, est mesurée pour une température bien supérieure à la valeur thermodynamique (180°C, pris au début d'évaporation, contre 165°C). Ce décalage qui n'a pas été observé pour les solvants très volatils comme l'ACN et l'AE ne nous permet pas d'interpréter correctement le comportement du mélange MP / EC. Toutefois, compte tenu de la forte variation de la température d'évaporation, nous pouvons suggérer que les interactions MP / EC sont relativement fortes (en accord avec une forte valeur de ϵ_r de MP, de 36).

Nous avons voulu également évaluer l'influence de solvants autres que l'EC, comme la GV et le S, sur la température d'évaporation de l'AE. En effet, ce solvant présente des propriétés très intéressantes à froid mais possède un point éclair rédhibitoire.

Dans un premier temps, l'effet de l'ajout de la GV dans l'AE sur les températures d'évaporation des deux solvants est présenté sur la Figure 66.

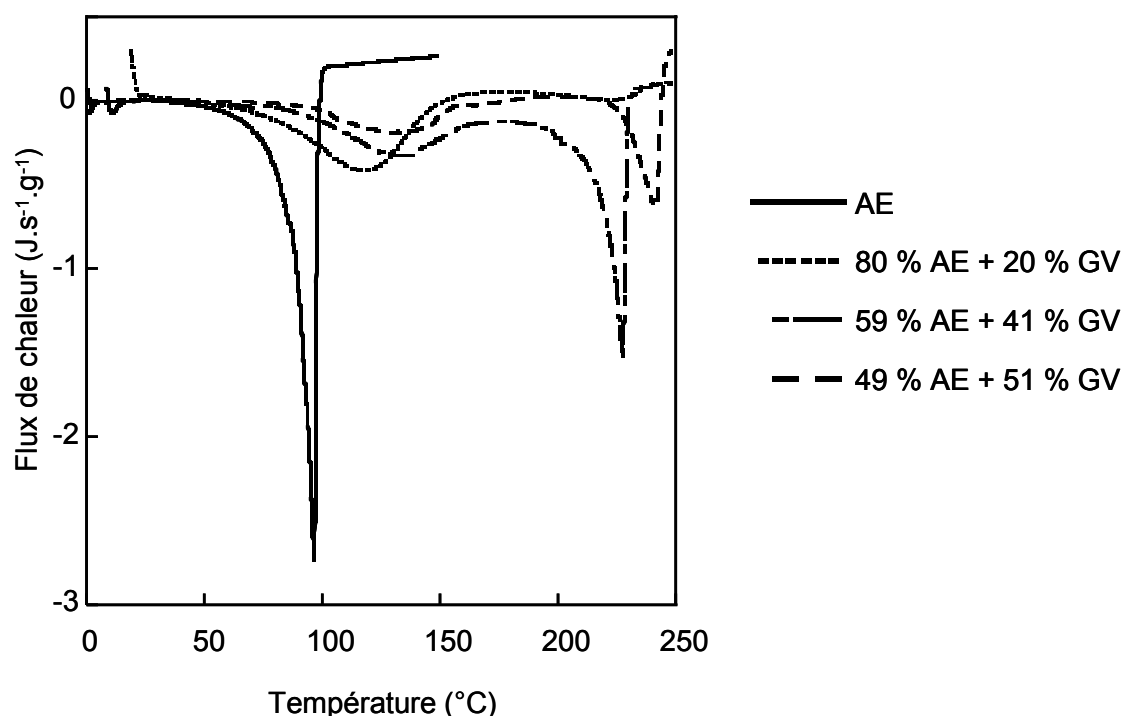


Figure 66 : Courbes DSC de l'AE avec différentes proportions molaires en GV

Pour les mélanges AE / GV nous observons deux systèmes endothermiques : le premier situé au voisinage de 90-110°C correspond à l'évaporation de l'AE, le second, observé à des

températures supérieures à 200°C, est caractéristique de l'évaporation de la GV ($T_{\text{éb}} = 207^\circ\text{C}$). On observe ici également une augmentation de la température d'évaporation pour des proportions de GV croissantes (respectivement 19, 40 et 40°C pour 20, 41 et 51 % de GV). Ceci tend à montrer qu'une faible proportion de GV suffit pour augmenter significativement la température d'évaporation de l'AE.

Concernant le mélange S / AE, une seule mesure a été réalisée (Figure 67). L'addition de 41 % de S dans l'AE permet de décaler la température d'évaporation de seulement 5°C contre 40°C avec la GV.

Ici, il est étonnant que l'addition de GV conduise à de bien meilleurs résultats que ceux mesurés pour l'addition de S ou d'EC alors que ces derniers présentent des polarités ($\epsilon_r = 43$ et $\epsilon_r = 90$) supérieures à celle de la GV.

Cette interaction spécifique GV / AE pourrait être due à la similitude de fonctionnalité entre ces deux solvants à base d'ester qui pourrait favoriser des interactions AE / GV suffisantes pour remplacer les interactions AE / AE et donc décaler l'évaporation de l'AE.

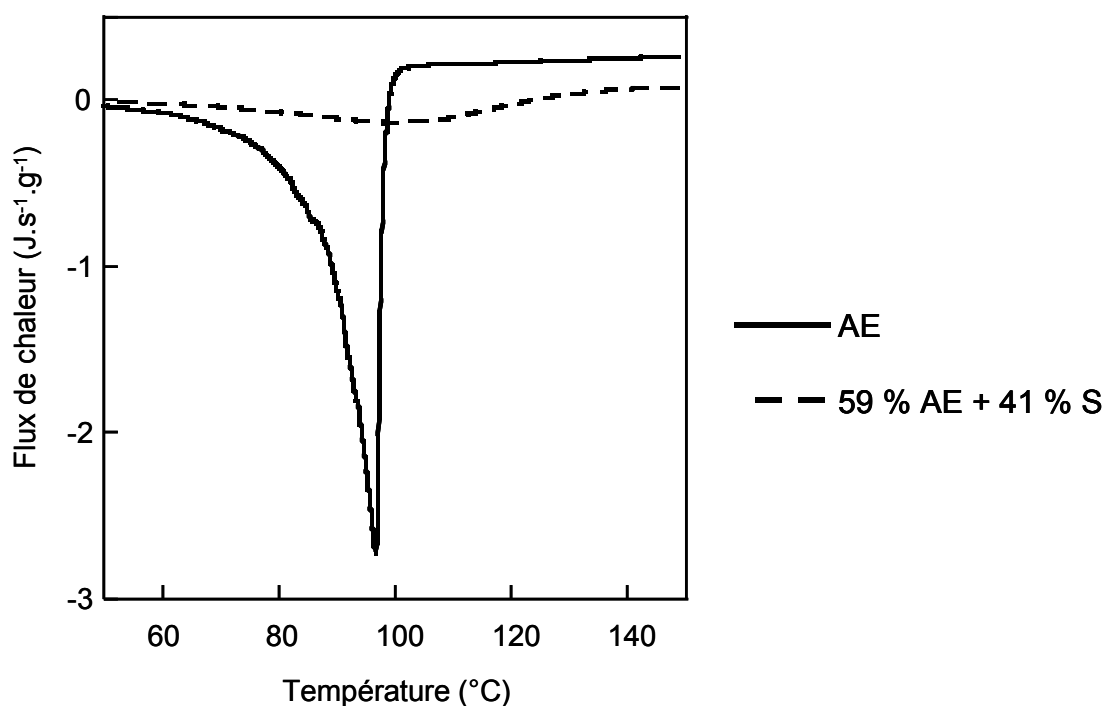


Figure 67 : Courbes DSC de l'AE et de l'AE avec 41 % de S

III.2.3. Influence du sel sur les mélanges sel / solvant A / solvant B

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que l'ajout du TEABF₄ ou d'un solvant peu volatil dans un solvant ayant un point éclair bas, pouvait augmenter la température d'évaporation (et donc le point éclair) dudit solvant. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet sur la température d'évaporation de l'ajout du TEABF₄ dans des mélanges de solvants, et ainsi mettre en évidence si cette co-addition peut également contribuer à une augmentation de la température d'évaporation.

Cette étude a été conduite sur le mélange ACN / EC (84 / 16).

Nous avons observé auparavant que l'ajout d'EC dans l'ACN contribue à une augmentation importante de la température d'évaporation de l'ACN, 20°C pour 16 % d'EC. L'ajout du TEABF₄ 1 M dans le mélange ACN / EC (84 / 16) permet d'augmenter la température d'évaporation de l'acétonitrile de 5°C par rapport au mélange ACN / EC (84 / 16) (Figure 68).

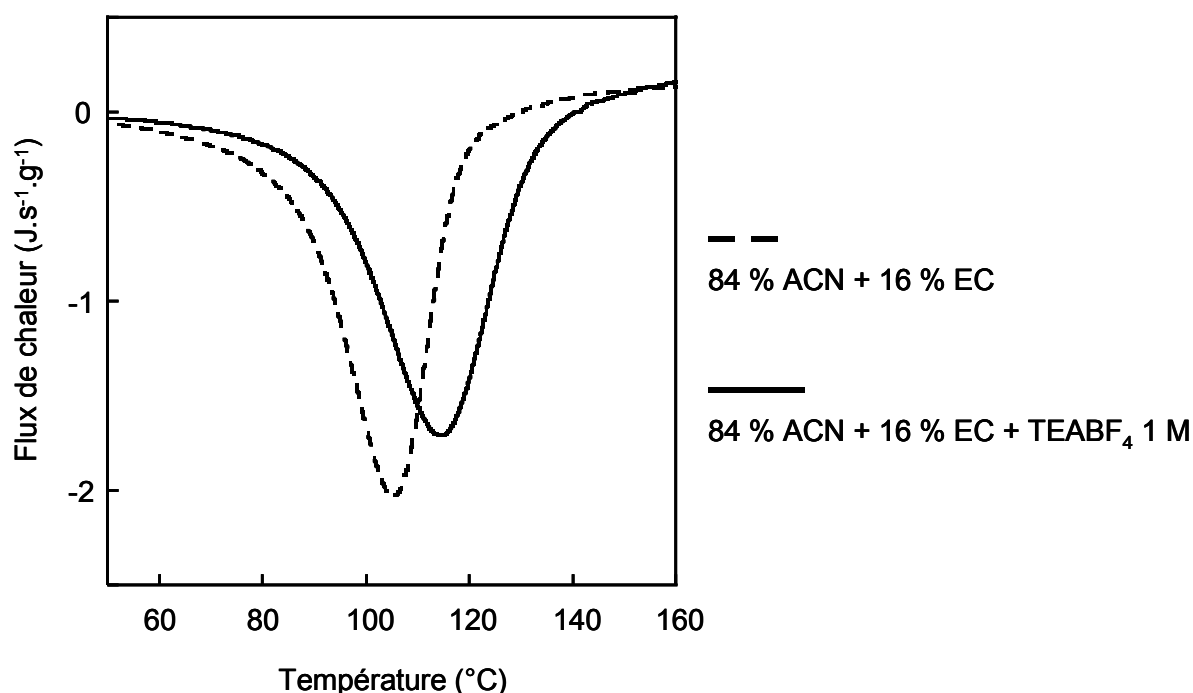


Figure 68 : Courbes DSC du mélange ACN + 16 % EC avec et sans TEABF₄

Ce décalage en température indique que les interactions ACN / TEABF₄, qui permettent d'augmenter la température d'évaporation de l'ACN de 8°C (pour la même concentration en sel) dans l'électrolyte ACN / TEABF₄, sont d'intensité voisine dans le mélange ACN / EC + TEABF₄. Dans ce mélange de solvants polaires, les deux solvants participent à la solvation du sel, en mettant en jeu des interactions multiples (solvatations avec un solvant unique ou les deux solvants).

III.3. Conclusion

Dans le chapitre précédent, une sélection de solvants a été réalisée selon deux critères : la stabilité redox et le point éclair.

La conductivité des électrolytes monosolvant avec du sel TEABF₄ 1 M a été évaluée. A 30°C, la meilleure conductivité est atteinte pour l'électrolyte constitué d'EC, avec 18 mS.cm⁻¹.

En ce qui concerne les électrolytes monosolvant, deux problèmes ont été rencontrés :

- Le TEABF₄ est peu soluble dans de nombreux solvants, notamment ceux de la famille des acétates. De plus, pour le MP et la GV, les concentrations maximales avec ce sel sont respectivement de 0,9 et 0,7 M.
- Une perte de conductivité a été observée aux basses températures pour les électrolytes à base d'EC, de GV et de S.

L'utilisation d'un autre sel, le SBPBF₄ a permis de résoudre les problèmes de solubilité. En effet, des électrolytes de concentration 1 M ont pu être évalués avec le MP et la GV.

De plus, ce sel a un effet positif sur la solidification des électrolytes. Il n'y a pas de pertes de conductivité à basse température pour l'électrolyte à base de GV. Les électrolytes à base de S et EC sont conducteurs à basse température, avec une conductivité de l'ordre du mS.cm⁻¹, alors qu'elle n'est plus mesurable lorsque l'on utilise le TEABF₄.

Les électrolytes à base de mélanges de solvants polaires (EC, S et GV) et de solvants fluides (solvants de la famille des acétates et MP) ont permis d'obtenir des conductivités plus élevées. Les meilleurs électrolytes sont constitués de :

- 58 % d'EC, de MP et de TEABF₄ ou SBPBF₄ 1 M, avec une conductivité à 30°C de 20 mS.cm⁻¹.
- 58 % d'EC, de MMOA et de SBPBF₄ 1 M, avec une conductivité à 30°C de 18 mS.cm⁻¹.
- 60 % d'EC, d'EDFA et de TEABF₄ 1 M, avec une conductivité à 30°C de 19 mS.cm⁻¹.

La nature du co-solvant a un effet notable sur la conduction ionique. Par contre le TEABF₄ et le SBPBF₄ permettent d'obtenir les mêmes conductivités à température ambiante.

L'utilisation d'un co-solvant a aussi un effet positif sur le point éclair. L'étude DSC a mis en évidence l'augmentation de la température d'évaporation (qui est reliée au point éclair) du

solvant le plus volatil en présence de sel ou de co-solvant. Cette augmentation de la température d'évaporation est liée aux interactions solvant / solvant et solvant / ions. Ces interactions ont été évaluées et les résultats sont détaillés dans le chapitre suivant.

Chapitre IV

Etudes des électrolytes à base de mélange MP / EC

Lors du chapitre précédent, nous avons évalué un grand nombre d'électrolytes comprenant comme milieu solvatant un mélange de solvants. Dans ce contexte, l'un des solvants a une forte constante diélectrique mais est visqueux, tandis que l'autre a pour rôle principal de diminuer la viscosité et d'abaisser la température de solidification de l'électrolyte.

Vu le nombre d'électrolytes évalués, une étude approfondie et fondamentale de ces différents électrolytes n'a pu être menée. Nous avons donc choisi de faire cette étude sur un mélange pertinent éthylène carbonate / méthoxypropionitrile (EC / MP).

En effet, ce mélange permet d'associer les caractéristiques de l'EC ($\epsilon_r = 90$, $DN = 16,4$, $\eta = 1,96$ mPa.s à 40°C, $T_{fu} = 37^\circ\text{C}$) à celles du MP ($\epsilon_r = 36$, $DN = 14,6$, $\eta = 0,89$ mPa.s à 40°C, $T_{fu} = -63^\circ\text{C}$). Ceci permet d'obtenir des conductivités intéressantes. Les électrolytes sont des milieux concentrés en ions où les interactions ion / ion, ion / solvant mais aussi solvant / solvant ont un impact fort sur les propriétés fonctionnelles de l'électrolyte. Afin d'évaluer ces différentes interactions et les associer aux propriétés fonctionnelles des électrolytes, nous avons tout d'abord étudié les interactions solvant / solvant. Pour cela, nous avons évalué ces interactions par des mesures thermiques (DSC), viscosimétriques et par spectroscopie Raman.

IV.1. Etude des mélanges de solvants MP / EC

IV.1.1. Viscosité

Les viscosités des mélanges de solvants MP + EC ont été mesurées sur une gamme de température allant de 10 à 60°C (Figure 69). Les incertitudes absolues des valeurs de viscosités sont estimées à $\pm 0,06$ mPa.s.

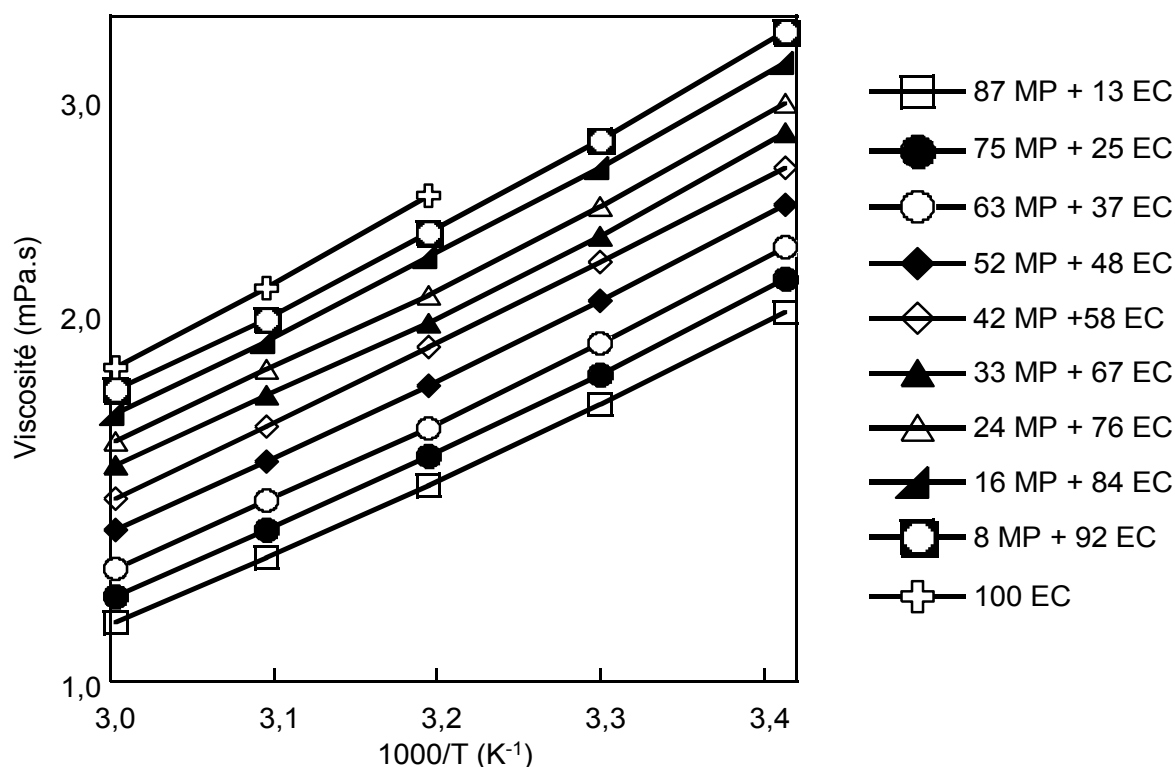


Figure 69 : Viscosité des mélanges MP + EC (% molaire) en fonction de la température

L'évolution de la viscosité a été reportée en fonction de la température sur la Figure 69 et les valeurs à 40°C sont données dans le Tableau 22. Comme prévu, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température. Cet effet est attribué à l'augmentation du mouvement brownien des molécules constituant le mélange [116].

mélanges	MP	87 MP + 13 EC	75 MP + 25 EC	63 MP + 37 EC	52 MP + 47 EC	42 MP + 58 EC	33 MP + 67 EC	24 MP + 76 EC	16 MP + 84 EC	EC
η (mPa.s)	0,89	1,01	1,10	1,17	1,34	1,40	1,55	1,66	1,79	1,96

Tableau 22 : Valeurs de viscosité (mPa.s) des mélanges de solvant (% molaire) à 40°C

La viscosité des différents mélanges est comprise entre celle de l'EC (1,96 mPa.s à 40°C) et celle du MP (0,89 mPa.s à 40°C). Plus le mélange contient de l'EC, plus sa viscosité est élevée. A partir de 84 % d'EC dans le mélange, les mesures de viscosité ne peuvent être effectuées qu'à partir de 40°C. Pour les températures inférieures, le mélange est solide.

IV.1.1.1. Viscosité d'excès

Nous avons calculé la viscosité du mélange MP / EC à 40°C, en utilisant une loi de mélange où les deux solvants sont supposés n'avoir aucune interaction spécifique entre eux [117] :

$$\eta_{\text{calMP/EC}} = x_{\text{MP}} \cdot \eta_{\text{MP}} + x_{\text{EC}} \cdot \eta_{\text{EC}} \quad \text{Équation 23}$$

Avec : x_{MP} la fraction molaire de MP,
 x_{EC} la fraction molaire d'EC,
 η_{MP} la viscosité du MP à 40°C,
 η_{EC} la viscosité de l'EC à 40°C.

La viscosité calculée du mélange MP / EC est ensuite comparée à la viscosité mesurée (Figure 70).

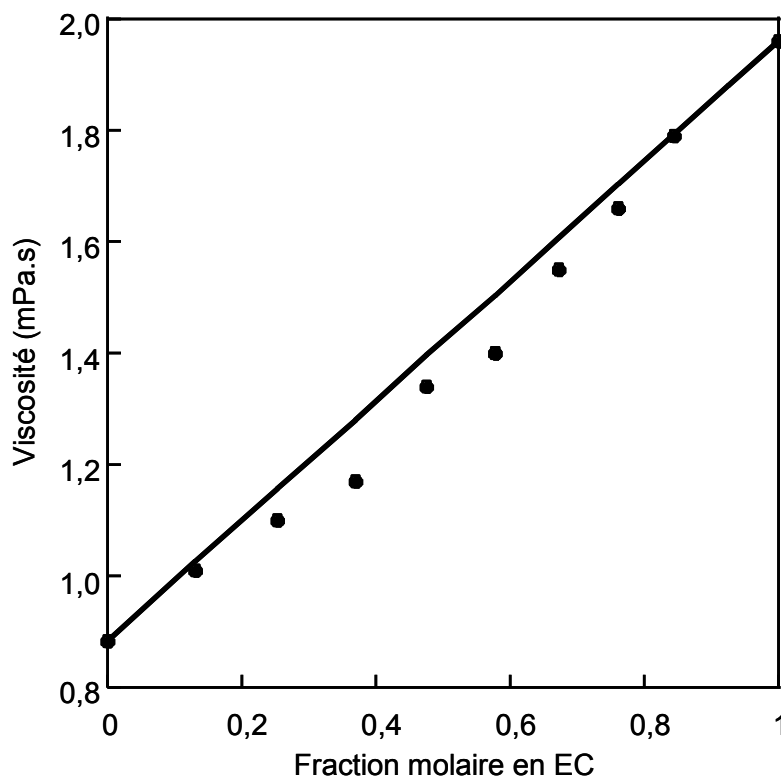


Figure 70 : Viscosité expérimentale (points) et calculée selon l'Équation 22 (trait plein) du mélange MP / EC à 40°C

Les viscosités mesurées sont légèrement inférieures aux viscosités des mélanges calculées. Cet écart met en évidence des interactions spécifiques solvant / solvant qui restent relativement faibles du fait de la faible déviation observée. Afin d'évaluer les interactions MP / EC, nous avons déterminé la viscosité d'excès à partir des données expérimentales et les valeurs de viscosité calculées des mélanges selon l'Équation 24.

$$\Delta\eta = \eta - \eta_{cal}$$

$$\Delta\eta = \eta - x_{MP} \cdot \eta_{MP} - x_{EC} \cdot \eta_{EC}$$

Équation 24

Avec : $\Delta\eta$ la viscosité d'excès

Les viscosités d'excès peuvent être :

- positives : dans ce cas, les interactions mises en évidence sont essentiellement des liaisons hydrogène,
- négatives : cela concerne des liaisons de type dipôle / dipôle.

L'importance des interactions est d'autant plus forte que la valeur absolue de la viscosité d'excès est élevée. Les variations par rapport à la viscosité d'un mélange sans interactions peuvent aussi provenir de l'arrangement de molécules de tailles et de formes différentes. Ceci peut alors favoriser la formation de cavités dans le mélange et ainsi diminuer la viscosité du mélange.

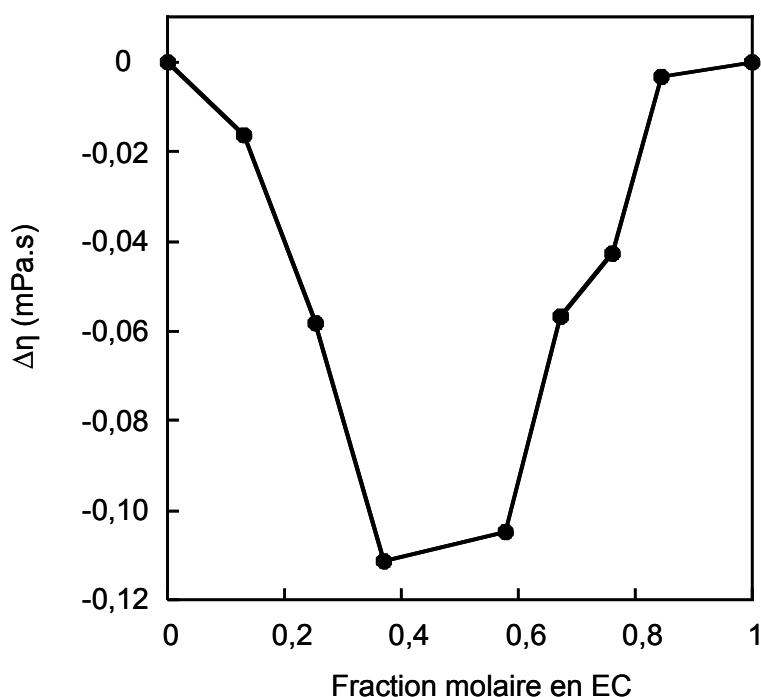


Figure 71 : Viscosité d'excès ($\Delta\eta$) du mélange MP / EC à 40°C

Le mélange MP / EC montre des viscosités d'excès négatives, avec un minimum à - 0,11 mPa.s pour des mélanges proches de l'équimolarité. Bien que les valeurs de viscosité d'excès sont proches de l'incertitude de mesure, nous pouvons suggérer que les interactions mises en jeu dans ce mélange sont de faible intensité et de type dipolaire. Ces valeurs de viscosité d'excès sont légèrement inférieures (en valeur absolue) à celles obtenues pour des mélanges EC / DMC qui ont des viscosités d'excès maximum à 40°C de - 0,23 mPa.s⁻¹ [118].

Il existe de nombreuses relations semi-empiriques estimant la viscosité des mélanges. Certaines font intervenir jusqu'à trois paramètres ajustables, caractéristiques des interactions dans le milieu. Nous utilisons ici celle de Grunberg et Nissan [119] qui fait appel à un paramètre unique « d(G-N) » corrélé à la viscosité d'excès. Ce paramètre permet d'évaluer la force des interactions entre les molécules mises en jeu :

$$\ln \eta = x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_1 \cdot x_2 \cdot d(G-N) \quad \text{Équation 25}$$

Avec : d(G-N) le paramètre défini par Grunberg et Nissan.

Nous avons ainsi calculé les valeurs de d(G-N) pour les différentes fractions du mélange MP / EC.

Dans les mélanges présentant de fortes interactions, les valeurs de d(G-N) peuvent s'élever jusqu'à 4, par exemple d(G-N) = 3,85 pour une fraction molaire en eau de 0,8 dans un mélange eau / acétone [120]. Ici, les valeurs sont bien plus faibles, ce qui confirme l'existence d'interactions de faibles intensités. En effet, les valeurs de d(G-N) en fonction de la fraction molaire d'EC sont toutes inférieures à 0,25 et, pour un mélange MP / EC équimolaire, cette valeur est proche de zéro.

IV.1.1.2. Influence de la température sur la viscosité

Nous avons ensuite lissé les courbes de viscosité selon l'Équation 26 afin de déterminer les paramètres VTF.

$$\eta(T) = \frac{A_{\eta}}{T} \exp\left(\frac{-E'_{\eta}}{R(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Avec : A_{η} le facteur pré-exponentiel (Pa.s.K),

E'_{η} la pseudo énergie d'activation (J.mol⁻¹),

T la température (K),

T_0 la température idéale de transition vitreuse (K).

Ceux-ci sont rassemblés dans le Tableau 23.

Solvants	A_{η} (Pa.s.K)	E'_{η} (kJ.mol ⁻¹)
MP	0,054 ± 0,002	2,20 ± 0,05
75 MP + 25 EC	0,073 ± 0,002	2,10 ± 0,03
42 MP + 58 EC	0,075 ± 0,002	2,40 ± 0,04
33 MP + 67 EC	0,094 ± 0,006	2,20 ± 0,07
24 MP + 76 EC	0,086 ± 0,003	2,40 ± 0,04

Tableau 23 : Paramètres de l'équation VTF de la viscosité

Du fait du faible nombre de points, après quelques essais de lissage, il nous a semblé pertinent de fixer le T_0 à 150°C.

Les valeurs A_{η} du facteur pré-exponentiel et de la pseudo-énergie d'activation, E'_{η} , des mélanges de solvants sont du même ordre de grandeur.

Les viscosités des mélanges des solvants sont faiblement activées, de l'ordre de 2,5 kJ.mol⁻¹.

IV.1.2. Spectroscopie Raman

Les mélanges EC + MP ont été étudiés par spectroscopie Raman afin d'évaluer les interactions intermoléculaires. Trois bandes vibrationnelles caractéristiques de l'EC ont été considérées :

- La bande à 1798 cm^{-1} (ν_2) caractéristique de l'élongation de la liaison C-O du groupement carbonyle.
- Les bandes à 894 cm^{-1} (ν_7) et 1773 cm^{-1} ($2\nu_7$) sont attribuées à l'élongation symétrique de l'ensemble du cycle (respiration) [121].

L'évolution de ces 3 bandes en fonction de la proportion volumique des constituants du mélange est présentée Figure 72.

La mesure ayant été menée en mode macro, la quantité d'échantillon analysé est toujours la même. Pour pouvoir comparer les spectres, ceux-ci ont été ramenés à une même puissance du laser et un même temps d'acquisition.

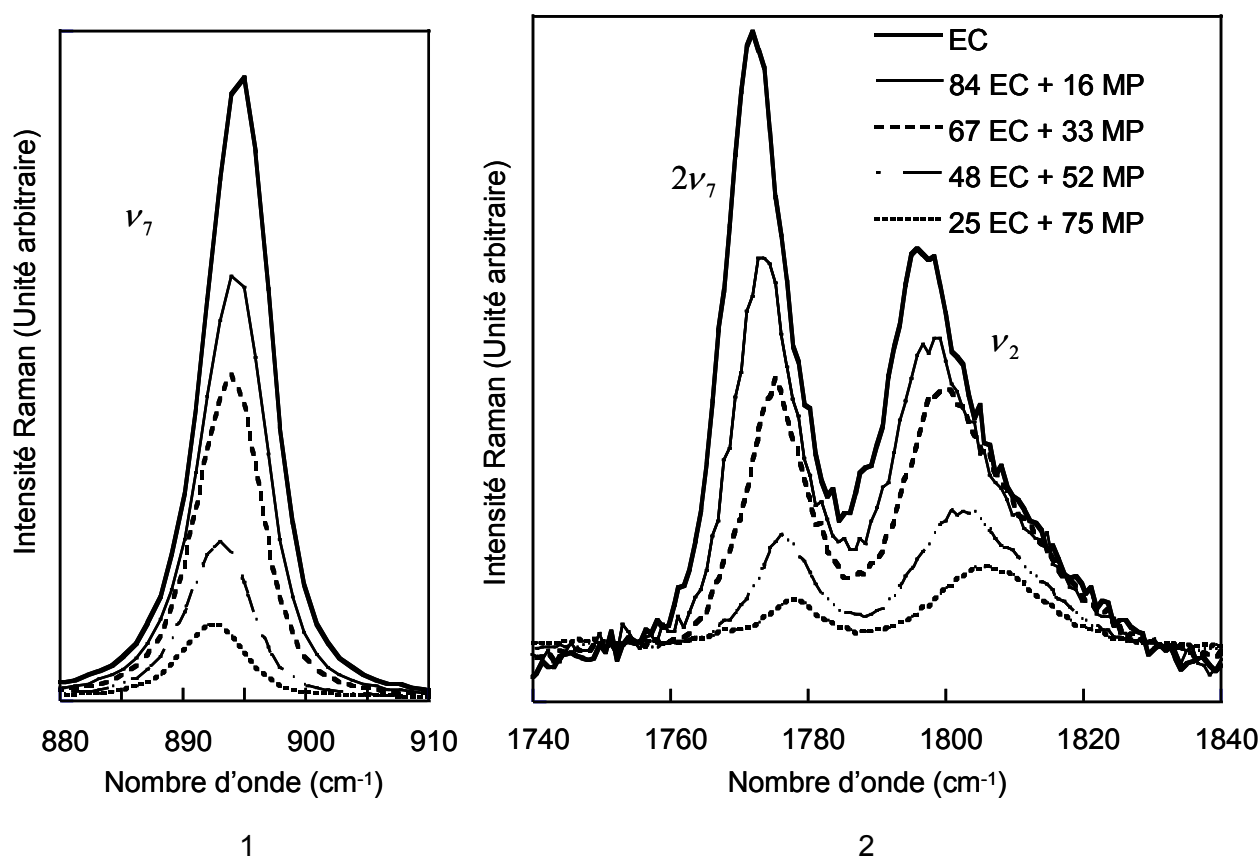


Figure 72 : Evolution de la bande ν_7 (1) et des bandes $2\nu_7$ et ν_2 (2) de l'EC en fonction de la proportion molaire des solvants du mélange

En premier lieu, on constate logiquement une diminution de l'intensité des bandes à mesure que la proportion d'EC diminue.

Ensuite, on peut remarquer un déplacement en fréquence des bandes en fonction de la proportion d'EC : la bande ν_7 se déplace vers les bas nombres d'onde tandis que les bandes ν_2 et $2\nu_7$ se déplacent vers des nombres d'onde plus élevés lorsque la proportion d'EC diminue (Tableau 24).

Solvants	ν_7 (cm ⁻¹)	$2\nu_7$ (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)
100 % EC	895	1772	1797
25 % EC + 75 % MP	892	1777	1806

Tableau 24 : Nombres d'onde pour l'étude de mélange de solvants MP / EC

Cependant, les longueurs d'onde des bandes ν_7 et $2\nu_7$ devraient évoluer dans le même sens puisqu'elles sont toutes deux caractéristiques de la respiration du cycle, ce qui n'est pas le cas. Ce phénomène peut s'expliquer par la résonance de Fermi. En effet, lorsque deux modes de vibration présentent des fréquences de vibration très proches, ici les bandes ν_2 et $2\nu_7$, il peut exister un couplage de ces 2 modes de vibration. Ceci va provoquer des perturbations des niveaux d'énergie vibrationnelle et donc de la position des bandes dans le spectre Raman et leur évolution [122].

Par conséquent, seule la bande ν_7 peut être utilisée pour une interprétation fiable.

D'après Schindler et al. [123], ces variations de nombre d'onde pourraient être dues à une modification de la densité et/ou à des interactions dipôle / dipôle. En effet, ils ont étudié l'EC à des pressions différentes afin de faire varier la densité de celui-ci. Ils ont calculé le déplacement de la bande $2\nu_7$ pour des pressions différentes, (calcul nécessaire afin de s'affranchir du couplage avec la bande ν_2). Ils ont alors remarqué que le déplacement calculé de la bande $2\nu_7$ est linéairement proportionnel à la densité du milieu étudié. La bande $2\nu_7$ évolue vers de plus grands nombres d'onde lorsque la densité augmente.

Dans notre système, seule la bande ν_7 n'est pas perturbée ; elle évolue, en théorie, de la même manière que la $2\nu_7$. Or, on remarque un déplacement de la bande ν_7 vers des nombres d'onde plus faibles lorsque la quantité de MP augmente. Le MP ayant une densité plus faible que l'EC, lorsque l'on augmente la proportion de MP, la densité du mélange diminue. Ainsi, le déplacement de la bande ν_7 pourrait, en partie, être expliqué par une diminution de la densité du milieu. De plus, Brooksby et al. [124] ont aussi suggéré que le

déplacement vers de plus faibles fréquences de la bande ν_7 pourrait avoir pour origine des forces attractives. Dans notre étude, des interactions intermoléculaires de faible intensité ont été mises en évidence par des mesures DSC et de viscosité. Nous avons donc deux effets permettant d'expliquer le déplacement de la bande ν_7 . Des études complémentaires seraient nécessaires pour pouvoir quantifier ces deux phénomènes.

IV.2. Electrolytes avec MP / EC et TEABF₄

IV.2.1. DSC

Nous avons déjà vu grâce à l'étude DSC (chapitre III, paragraphe III.2.2) que l'ajout d'EC dans le MP augmente sa température d'évaporation et donc son point éclair du mélange, comparativement au MP seul. Pour une concentration en EC, supérieure à 58 %, le gain sur la température d'évaporation du mélange MP / EC est de 41°C par rapport au MP seul. De même, nous avons montré que l'ajout du TEABF₄ en concentration 0,8 M (chapitre III, paragraphe III.2.1), induit un gain de 27°C sur la température d'évaporation par rapport au MP seul.

Ces augmentations de la température d'évaporation avec l'ajout d'EC ou de TEABF₄ montrent qu'il existe des interactions intermoléculaires entre l'EC, le TEABF₄ et le MP.

IV.2.2. La conductivité

Dans le chapitre III, nous avons mis en évidence que les mélanges MP / EC + TEABF₄ 1 M présentent des propriétés de conduction parmi les plus intéressantes des mélanges étudiés. Les conductivités des différents mélanges (Figure 73) sont données sur toute la gamme de température étudiée, soit entre - 30 et 60°C. Les incertitudes absolues sont estimées à 0,2 mS.cm⁻¹.

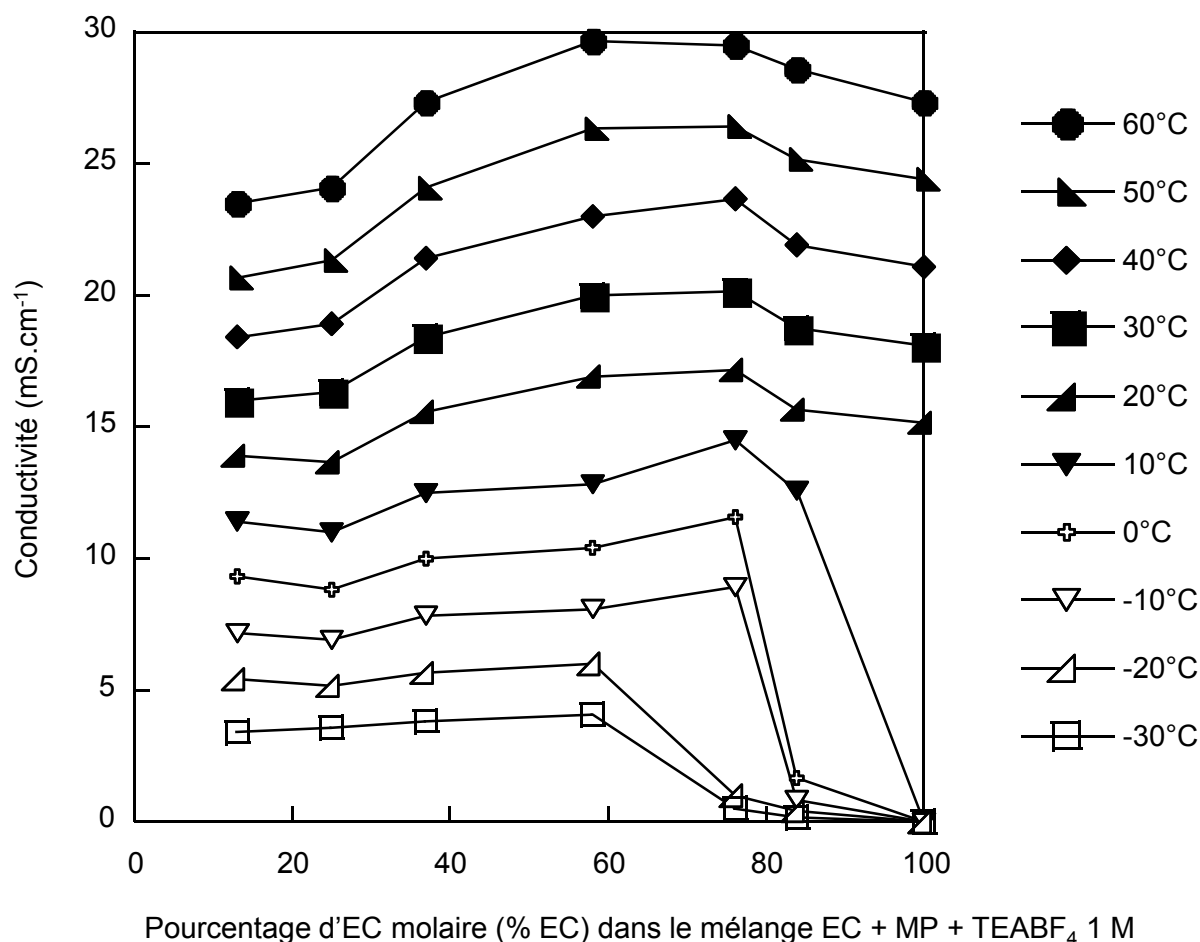


Figure 73 : Evolution de la conductivité des mélanges MP + EC + TEABF₄ 1 M en fonction de la proportion molaire d'EC pour différentes températures

A haute température, les conductivités des électrolytes à base de mélanges EC / MP passent par un optimum qui correspond à des proportions d'EC comprises entre 60 et 76 %. Pour des faibles proportions en EC (≤ 25 %), les valeurs de conductivité varient relativement peu avec l'ajout d'EC. L'augmentation de la dissociation des ions, via l'augmentation de la constante diélectrique de l'électrolyte, semble être compensée par l'augmentation de la viscosité. Pour de fortes proportions en EC (entre 58 et 76 %), les conductivités obtenues à 30°C sont maximales et voisines de 20 mS.cm⁻¹.

Pour les électrolytes comprenant une forte proportion d'EC (≥ 84 %), on note une diminution brutale des conductivités aux basses températures associée à la solidification de l'électrolyte. Cette solidification a lieu à 15°C pour l'électrolyte EC + TEABF₄, 5 et - 15°C pour 84 et 76 % d'EC dans l'électrolyte, respectivement. Pour les autres compositions d'électrolyte, la solidification de l'électrolyte n'a pas lieu dans les conditions expérimentales choisies (paliers d'une heure et demie pour chaque mesure) (Tableau 25).

Composition	100 % EC	84 % EC	76 % EC	Pour EC < 76 %
Température de solidification (°C)	15	5	- 15	Pas de solidification dans la plage de température étudiée (-30 < T < 60°C)

Tableau 25 : Températures de solidification pour différentes compositions d'électrolyte à base de MP + EC + TEABF₄ 1M

Pour évaluer l'effet de la température sur la conduction ionique, les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température ont été lissées afin d'en déterminer les paramètres de l'équation VTF (Tableau 26), grâce à l'Équation 19 :

$$\sigma(T) = \frac{1}{T} A_{\sigma} \exp\left(\frac{-E'_{\sigma}}{R(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 19}$$

Après plusieurs essais de lissage, le T_0 a été fixé à 150°C.

Solvants + TEABF ₄ 1 M	A_{σ} (10 ³ S.m ⁻¹ .K)	E'_{σ} (kJ.mol ⁻¹)
EC	12,2 ± 0,2	4,0 ± 0,1
84 EC + 16 MP	13,0 ± 0,6	4,0 ± 0,1
76 EC + 24 MP	10,9 ± 0,3	3,9 ± 0,1
58 EC + 42 MP	12,0 ± 0,4	3,8 ± 0,1
37 EC + 63 MP	9,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1
25 EC + 75 MP	8,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1
MP	6,7 ± 0,2	3,4 ± 0,1

Tableau 26 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

La pseudo-énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel évoluent peu avec la proportion des solvants. On peut cependant noter une tendance qui est la diminution de la pseudo-énergie d'activation avec l'augmentation de la proportion de MP. Cette décroissance peut être associée à la diminution de la viscosité par ajout d'un solvant moins visqueux. Le terme pré-exponentiel est quasi constant jusqu'à 42 % MP. Pour de plus fortes proportions en MP, on peut noter une légère diminution du terme A_{σ} . Ceci pourrait être associé à une moins bonne dissociation du sel du fait que le MP présente une constante diélectrique $\epsilon_r = 36$ contre $\epsilon_r = 90$ pour l'EC.

IV.2.3. La viscosité

Afin d'évaluer la part d'augmentation de la viscosité et de dissociation des ions sur l'évolution de la conductivité des électrolytes en fonction de la composition solvant / co-solvant, nous avons évalué la viscosité des différents électrolytes et étudiés les différentes interactions ion / solvant et solvant / solvant par spectroscopie Raman.

Les viscosités des mélanges de solvants MP + EC + TEABF₄ ont été mesurées sur une gamme de température allant de 20 à 60°C (Figure 74). Pour ces mesures, les incertitudes absolues des valeurs de viscosité sont estimées à $\pm 0,01$ mPa.s.

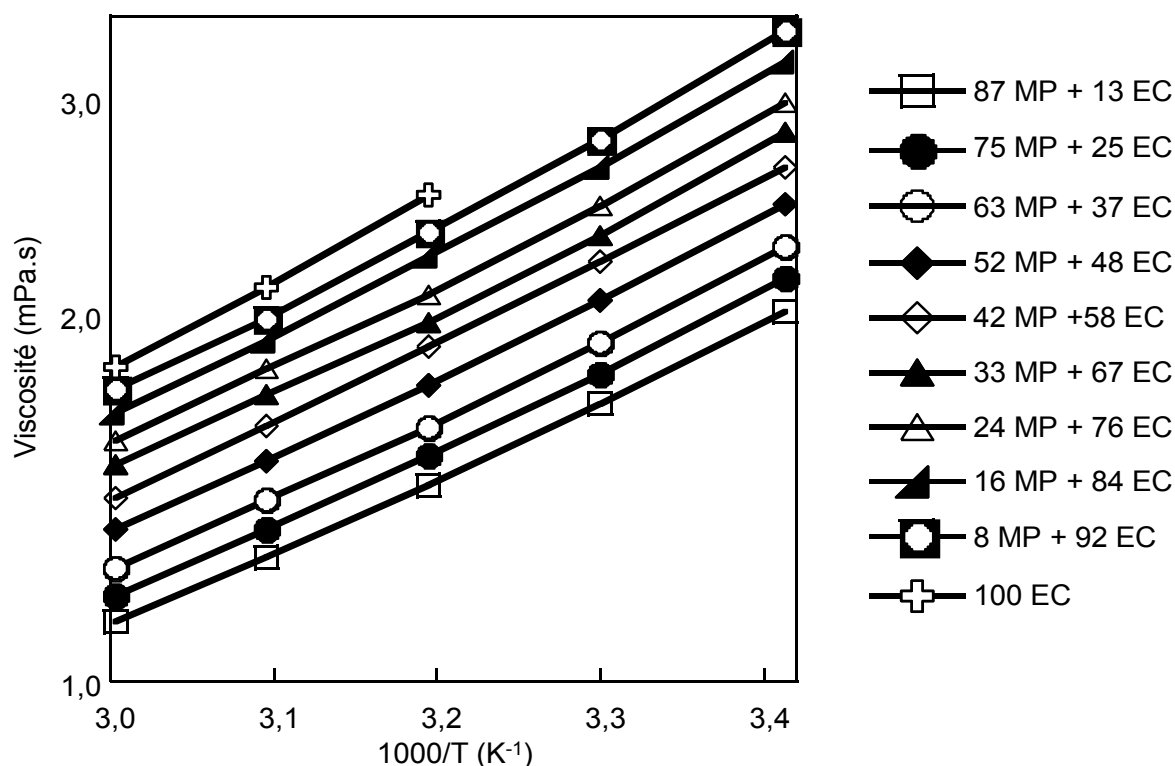


Figure 74 : Viscosité des mélanges MP + EC + TEABF₄ 1 M en fonction de la température

La viscosité à 40°C de l'EC + TEABF₄ 1 M est de 2,50 mPa.s et celle du MP n'a pas pu être mesurée étant donné que le TEABF₄ n'est pas soluble à 1 M dans ce solvant. Pour les calculs ultérieurs, sa valeur a été prise égale à celle obtenue pour l'électrolyte MP + SBPBF₄ 1 M, soit 1,38 mPa.s. En effet, pour les différents solvants étudiés, l'ajout du TEABF₄ en concentration 1 M conduit à une augmentation de viscosité quasi similaire à celle obtenue avec le SBPBF₄ (chapitre III, paragraphe III.1.4.1).

Comme pour les mélanges de solvants, la viscosité augmente avec l'addition d'EC et diminue avec l'augmentation de la température. L'addition du TEABF₄ 1M induit une augmentation de la viscosité des mélanges EC / MP.

Afin de vérifier l'effet de l'addition de sel dans les mélanges MP / EC, nous avons calculé le rapport de la viscosité des électrolytes sur la viscosité du mélange de solvants correspondants à la température de 40°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 27.

Proportion d'EC (%)	100	84	76	67	58	48	37	25	13
$\frac{\eta(\text{MP+EC} + \text{TEABF}_4 \text{ 1M})}{\eta(\text{MP+EC})}$	1,27	1,24	1,25	1,27	1,34	1,30	1,38	1,39	1,43

Tableau 27 : rapports des viscosités à 40°C

Globalement, le rapport des viscosités décroît avec l'augmentation de la proportion d'EC. Plus le mélange de solvants est visqueux, moins l'addition de sel a un impact négatif sur la viscosité (Figure 75). Lors de l'addition de sel dans un mélange de solvants, les interactions solvant / sel remplacent, pour partie, les interactions solvant / solvant. Si les interactions solvant / solvant sont fortes, dans le cas d'un solvant visqueux, l'addition du sel n'aura qu'un faible impact sur la viscosité. Au contraire, dans le cas d'interactions solvant / solvant faibles (solvant peu visqueux), l'addition du sel va avoir un impact fort sur la viscosité.

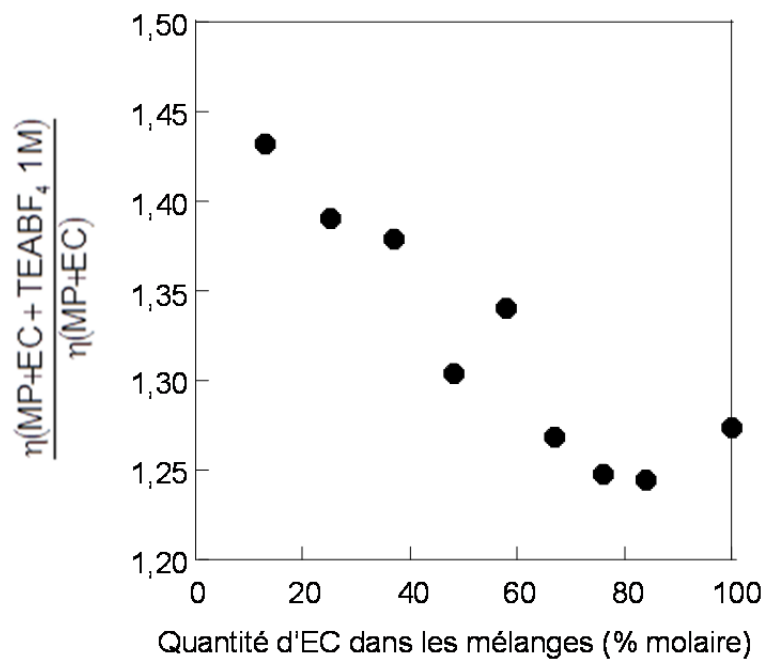


Figure 75 : Evolution du rapport a viscosité de l'électrolyte/viscosité du mélange de solvants en fonction de la proportion molaire d'EC

IV.2.3.1. Viscosité d'excès

Nous avons calculé la viscosité d'un mélange MP / EC + TEABF₄ 1 M à 40°C en utilisant la loi de mélange décrite dans l'Équation 23.

$$\eta_{\text{calMP/EC}} = X_{\text{MP}} \cdot \eta_{\text{MP}} + X_{\text{EC}} \cdot \eta_{\text{EC}} \quad \text{Équation 23}$$

La viscosité calculée du mélange MP / EC + TEABF₄ 1 M est ensuite comparée à la viscosité mesurée (Figure 76).

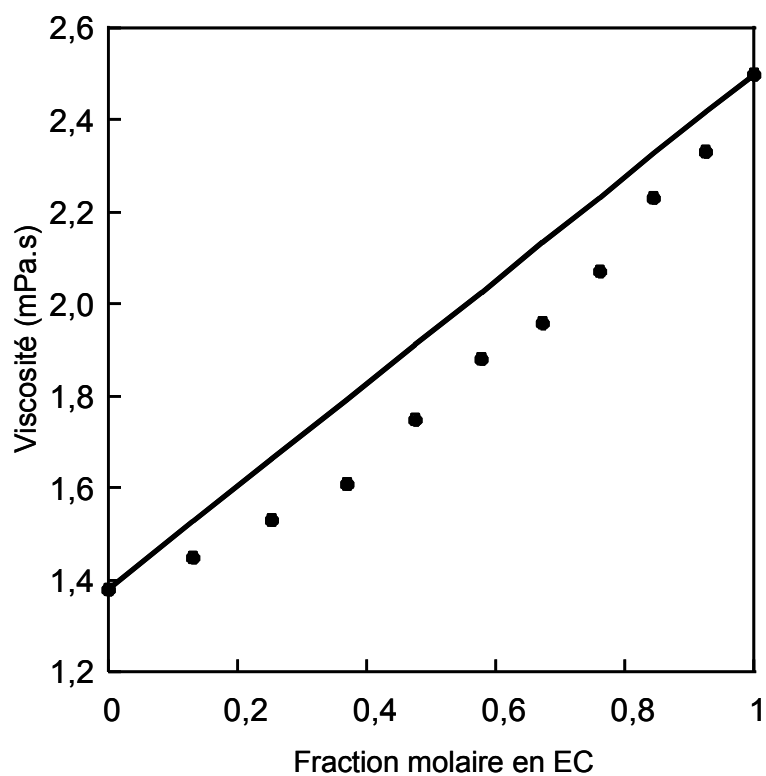


Figure 76 : Viscosité expérimentale (point) et calculée (trait plein) du mélange MP / EC + TEABF₄ 1 M à 40°C

Nous avons ensuite calculé les viscosités d'excès avec l'Équation 24 afin de mettre en évidence les interactions solvant / solvant / sel (Figure 77).

$$\Delta\eta = \eta - x_{MP} \cdot \eta_{MP} - x_{EC} \cdot \eta_{EC}$$

Équation 24

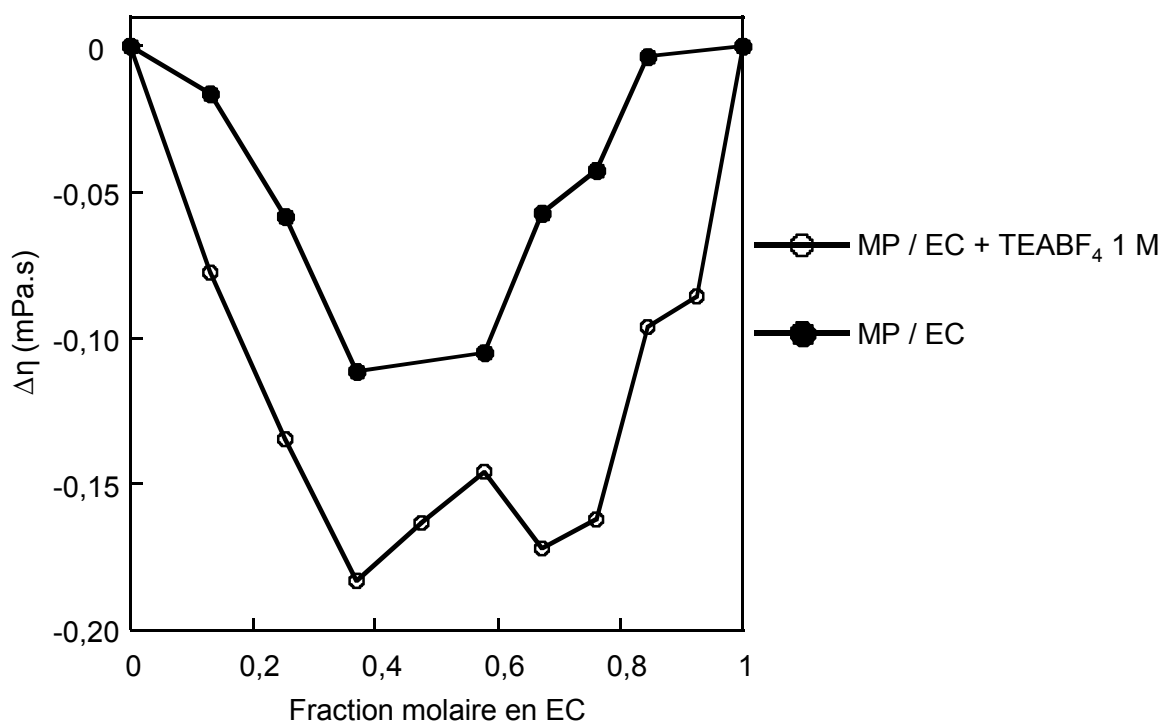


Figure 77 : Viscosité d'excès ($\Delta\eta$) des mélange MP / EC + TEABF₄ 1 M et des mélanges MP / EC à 40°C

Contrairement aux mélanges MP / EC, les valeurs de viscosités d'excès sont significativement supérieures aux incertitudes de mesures.

Le mélange MP / EC + TEABF₄ montre des viscosités d'excès négatives, avec un minimum compris entre - 0,15 et - 0,18 mPa.s, valeurs inférieures à celles obtenues avec les mélanges MP / EC pour une fraction molaire en MP comprise entre 0,3 et 0,6. Les interactions mises en jeu dans ce mélange sont donc de type dipolaire, de faibles intensités, mais semblent d'intensités supérieure à celles du mélange MP / EC.

Puis, grâce à l'Équation 25, nous avons calculé les valeurs de $d(G-N)$ pour les différentes fractions du mélange MP / EC + TEABF₄ (Figure 78).

$$\ln \eta = x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_1 \cdot x_2 \cdot d(G-N)$$

Équation 25

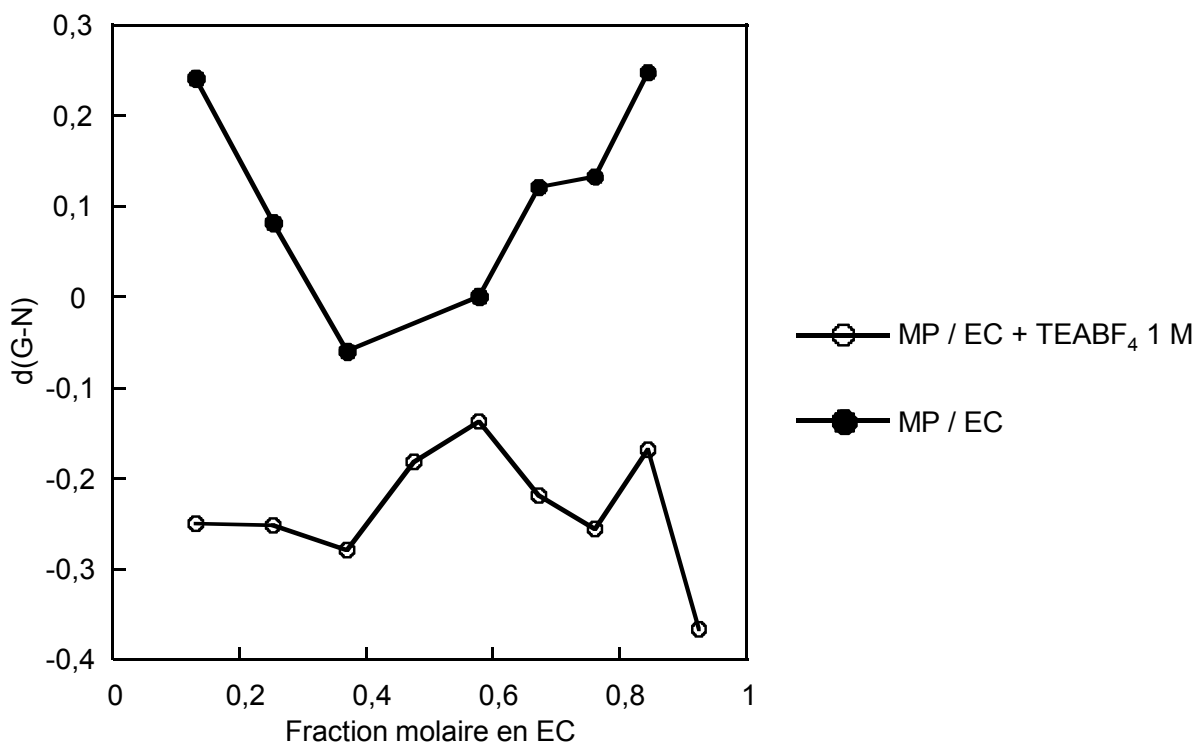


Figure 78 : d(G-N) en fonction de la fraction molaire en EC, pour les mélanges MP / EC + TEABF₄ 1 M et les mélanges MP / EC à 40°C

Les valeurs du paramètre d(G-N) sont négatives et comprises entre - 0,4 et - 0,15, indiquant des interactions spécifiques solvant / solvant / sel. Comparé au mélange de solvants MP / EC, le paramètre d(G-N) est plus élevé en valeur absolue pour les électrolytes MP / EC / TEABF₄. Cela semble indiquer que les interactions solvant / solvant (MP / EC) sont plus faibles que les interactions solvant / solvant / sel (MP / EC / TEABF₄).

IV.2.3.2. Influence de la température sur la viscosité

Pour évaluer l'effet de la température sur la viscosité, les courbes de viscosité en fonction de l'inverse de la température ont été lissées afin d'en déterminer les paramètres de l'équation VTF (Tableau 28), grâce à l'Équation 26.

$$\eta(T) = \frac{A_\eta}{T} \exp\left(\frac{-E'_\eta}{R(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Etant données les incertitudes de calcul, le T_0 a été fixé à 150°C après plusieurs essais de lissage.

Solvants + TEABF ₄ 1 M	A_{η} (Pa.s.K)	E'_{η} (kJ.mol ⁻¹)
24 MP + 76 EC	0,085 ± 0,003	2,8 ± 0,04
33 MP + 67 EC	0,083 ± 0,003	2,7 ± 0,05
42 MP + 58 EC	0,082 ± 0,001	2,7 ± 0,02
75 MP + 25 EC	0,072 ± 0,001	2,6 ± 0,02

Tableau 28 : Paramètres de l'équation VTF de la viscosité des électrolytes à base de mélange de solvants et de TEABF₄ 1 M

Les valeurs A_{η} du facteur pré-exponentiel et de la pseudo-énergie d'activation E'_{η} des électrolytes sont du même ordre de grandeur.

La viscosité des électrolytes EC / MP + TEABF₄ 1M est faiblement activée, de l'ordre de 3 kJ.mol⁻¹. Les pseudo-énergies d'activation sont légèrement supérieures à celles déterminées pour les mélanges de solvants, en accord avec des viscosités plus élevées. Les énergies d'activation obtenues pour la viscosité sont voisines de celles obtenues pour l'évolution de la conductivité avec la température (paragraphe IV.2.2 p. 129), 3 kJ.mol⁻¹ pour la viscosité contre 4 kJ.mol⁻¹ pour la conductivité). L'évolution de la viscosité est donc le paramètre prédominant expliquant l'augmentation de conductivité.

La relation entre la viscosité et la conductivité est souvent évaluée de manière qualitative dans la littérature, sous la forme d'un diagramme de Walden [125] où la conductivité molaire est tracée en fonction de la viscosité de l'électrolyte. Ce diagramme est utilisé pour évaluer la dissociation des ions. Les électrolytes sont des milieux très concentrés en ions ; une dissociation partielle de ces ions est donc attendue. Seule une partie des ions participera donc à la conduction ionique [126]. La loi de Walden associe la conductivité à la mobilité des ions [125] (Équation 27), le produit de la conductivité par la viscosité pour une concentration en ions donnée est une constante K :

$$\eta \times \sigma = K \quad \text{Équation 27}$$

L'évolution du produit de Walden est tracée, à 40°C, en fonction de la proportion molaire d'EC (Figure 79).

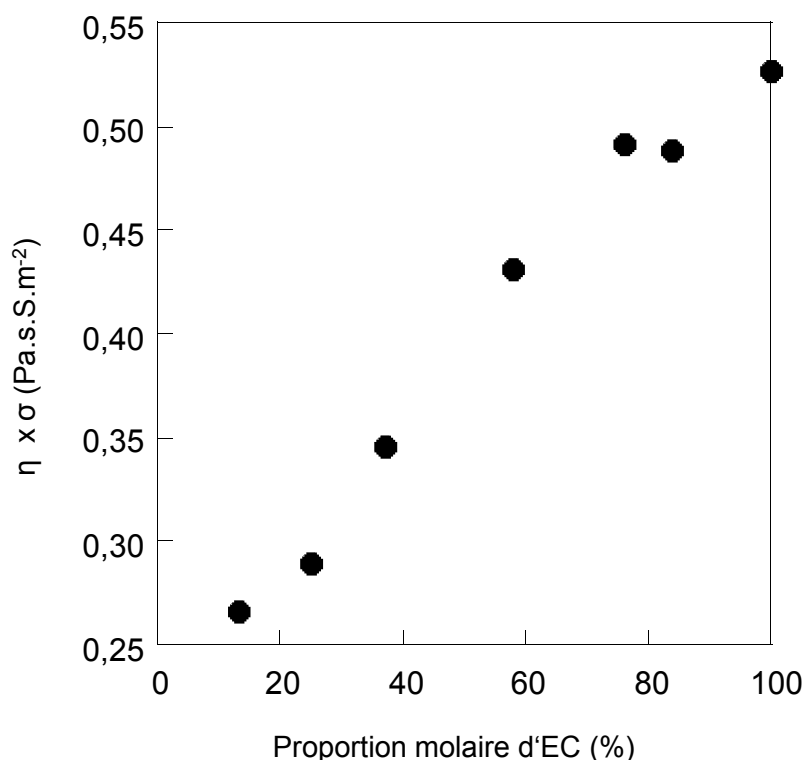


Figure 79 : Produit de Walden ($\sigma \times \eta$) des mélanges MP / EC + TEABF₄ 1 M à 40°C

Le produit de Walden n'est pas constant en fonction de la proportion d'EC, il augmente de manière continue avec la proportion d'EC. Cette augmentation est significative, avec un facteur 2, entre la valeur obtenue avec l'électrolyte MP / EC (87 / 13) + TEABF₄ 1 M et l'électrolyte MP / EC (16 / 84) + TEABF₄ 1 M. Cela signifie que la dissociation des ions augmente fortement quand la quantité d'EC croît, en accord avec la constante diélectrique plus importante des mélanges riches en EC.

Les études menées par RMN à gradient de champ pulsé ont montré (chapitre III, paragraphe III.1.3.4) que le taux de dissociation de l'électrolyte EC + TEABF₄ 1 M est de 0,6 alors qu'il est de 0,53 pour l'électrolyte EC / MP (58 / 42) + TEABF₄ 1 M, soit une diminution d'environ 12 % de la dissociation par addition de MP. Le produit de Walden diminue de 19 % pour la même proportion de MP ajoutée. Ces données sont en bonne adéquation indiquant que le produit de Walden est une bonne image de la dissociation des ions.

La constante diélectrique d'un mélange de solvants peut être calculée à partir des constantes diélectriques des solvants du mélange via la polarisation molaire d'un mélange de solvants en utilisant l'expression [127] :

$$P = \frac{M}{d} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \cong \phi_A P_A + \phi_B P_B = \frac{M}{d} \left(\phi_A \left(\frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} \right) + \phi_B \left(\frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \right) \right) \quad \text{Équation 28}$$

Avec : P la polarisation molaire du mélange de solvant,

M la masse molaire du mélange de solvants en mol.L⁻¹,

ε , ε_A , ε_B les constantes diélectriques du mélange, du solvant A et du solvant B respectivement,

Φ_A et Φ_B les fractions volumiques des solvants A et B.

L'évolution de la constante diélectrique du mélange en fonction de la composition du mélange est reportée sur la Figure 80.

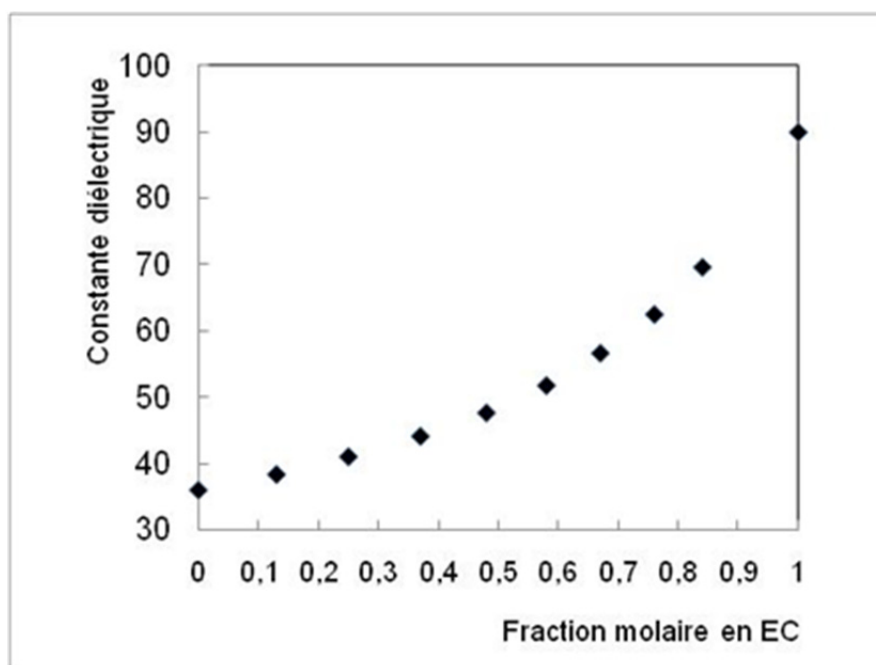


Figure 80 : Evolution de la constante diélectrique des mélanges MP / EC en fonction de la fraction molaire en EC

Les phénomènes de dissociation (Figure 79) ne sont pas directement corrélés à la constante diélectrique du milieu (Figure 80). La variation du produit de Walden (dissociation) avec la constante diélectrique semble beaucoup plus importante pour des électrolytes à constante diélectrique intermédiaire (ε_r compris entre 35 et 50). Pour des milieux relativement bien dissociés, le produit de Walden (dissociation du sel) semble être moins sensible à l'augmentation de constante diélectrique.

IV.2.4. Spectroscopie Raman

Pour évaluer les interactions ion / solvant mises en jeu dans l'électrolyte et ainsi évaluer la dissociation du sel TEABF_4 en fonction de la composition de l'électrolyte, nous avons analysé les bandes vibrationnelles de l'anion BF_4^- , du cation TEA^+ et des molécules de solvants.

IV.2.4.1. Etude des ions BF_4^- dans différents milieux électrolytiques

Nous avons enregistré les spectres Raman du TEABF_4 dans le MP, l'EC et les mélanges MP + EC et, pour comparaison, sous forme de poudre. Nous nous sommes intéressés à la bande vers 765 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison B-F (Figure 81). En effet, s'il y a des interactions entre le sel et les différents milieux électrolytiques, cette bande devrait être affectée.

Afin de s'affranchir des variations d'intensité, les spectres ont été normés par rapport à l'intensité de cette bande.

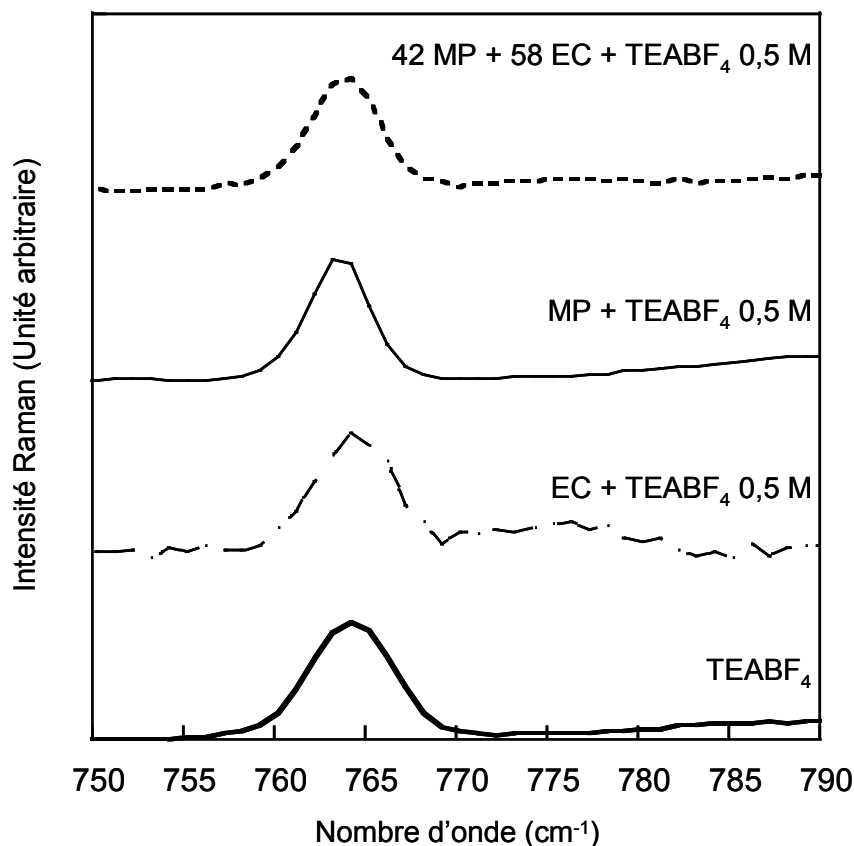


Figure 81 : Spectres Raman de la bande d'élongation associée à l'anion BF_4^-

Alia et al. [128] ont étudié la dissociation du sel de tétrafluoroborate tels que AgBF_4 et LiBF_4 dans l'acrylonitrile. Dans le cas du LiBF_4 à une concentration de $2,50 \text{ mol.kg}^{-1}$, les auteurs ont observé trois bandes de vibration qu'ils ont attribué à des ions libres ($766,0 \text{ cm}^{-1}$), des paires d'ions ($773,4 \text{ cm}^{-1}$) et des agrégats ($782,7 \text{ cm}^{-1}$). Qiao et al. [129] ont également observé ces trois bandes de vibration avec des mélanges de LiBF_4 dans du 4-méthoxyméthyle-éthylène carbonate à des nombres d'onde voisins. Pour AgBF_4 à une concentration de $2,61 \text{ mol.kg}^{-1}$, en revanche, une seule bande à $764,7 \text{ cm}^{-1}$ est observée. Alia et al [128] ont alors conclu à l'absence de paires d'ions et d'agrégats pour ce composé dans l'acrylonitrile. Cette différence de comportement entre les ions Li^+ et Ag^+ s'explique par la solvation de ces ions. Les interactions nitrile / Ag^+ sont fortes et permettent une bonne dissociation des ions Ag^+ et BF_4^- dans un milieu acrylonitrile contrairement à Li^+ qui est moins bien solvato par la fonction nitrile.

Dans notre étude, nous n'observons qu'une seule bande de vibration d'élongation de la liaison B-F. Le positionnement en nombre d'onde de cette bande dépend très peu du solvant, avec une valeur autour de 764 cm^{-1} proche de celle obtenue pour AgBF_4 en milieu acrylonitrile. Etonnamment, la valeur de nombre d'onde obtenue pour la poudre cristallisée est observée à des nombres d'onde voisins, alors qu'il est raisonnable de penser que les cations et les anions du sel à l'état solide sont en forte interaction. Malheureusement, cette étude donne peu d'informations sur l'état de dissociation des ions du fait sans doute d'interactions de trop faible intensité, le cation ammonium étant un cation volumineux à charge délocalisée.

IV.2.4.2. Bandes vibrationnelles associées au solvant

Loring et al. [130] ont étudié des mélanges contenant du perchlorate de tétraéthylammonium (TEAClO_4) à différentes concentrations dans l'ACN par spectroscopie infrarouge. Les bandes $2\nu_8$ et ν_2 , correspondant respectivement à l'harmonique de la vibration de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ et à l'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$, sont caractéristiques du groupement nitrile de l'ACN.

Aucune évolution des bandes $2\nu_8$ et ν_2 n'est observée avec l'ajout de TEAClO_4 . D'après ces auteurs, des interactions entre l'ACN et les cations TEA^+ pourraient exister mais elles sont trop faibles pour être observables [130] par spectroscopie IR ou par spectroscopie Raman. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au mélange EC + TEABF_4 .

Dans le cas du mélange EC + TEABF_4 , les bandes caractéristiques du groupement carbonyle (1798 cm^{-1} , ν_2) et de la respiration du cycle (894 cm^{-1} , ν_7 et 1773 cm^{-1} , $2\nu_7$) sont

légèrement déplacées par rapport à l'EC pur (Figure 82). Les bandes caractéristiques de la respiration du cycle d'EC sont très sensibles aux interactions avec les ions d'un sel de lithium [131]. En effet, pour un mélange EC / PC (ratio molaire 46,5 / 19), la bande caractéristique de la respiration du cycle d'EC est observée à 895 cm^{-1} . Lorsque LiClO_4 est ajouté dans le mélange de solvants à une concentration molaire, cette bande est déplacée à 905 cm^{-1} , soit de 10 cm^{-1} [131]. Dans notre étude, l'ajout de TEABF_4 n'induit aucun déplacement de la bande caractéristique de la respiration du cycle d'EC. Ceci indique que les interactions sel / EC sont très faibles.

Ces déplacements sont présentés dans le Tableau 29.

Echantillon	$\nu_7\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$2\nu_7\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_2\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
EC	894,8	1771,8	1796,8
EC + TEABF_4 1 M	894,5	1773,9	1797,5

Tableau 29 : Nombres d'onde pour l'étude de l'EC et EC + TEABF_4 1 M

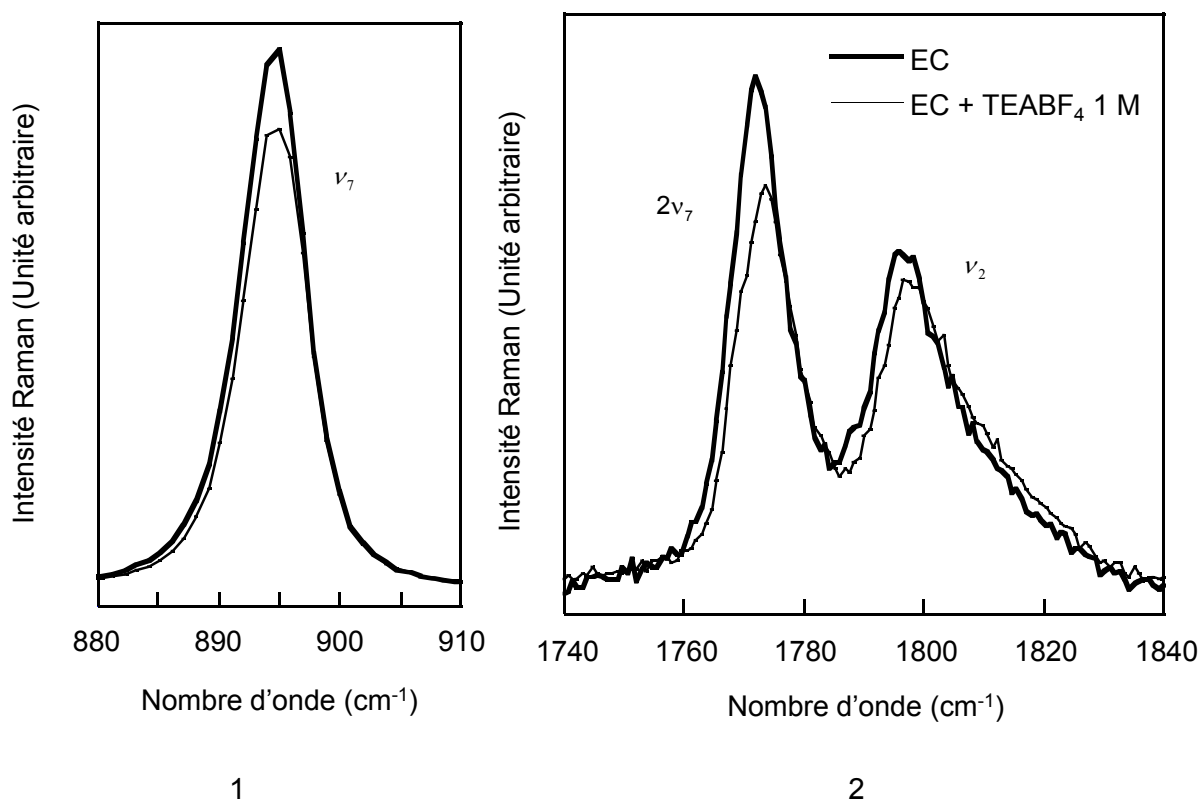


Figure 82 : Spectres Raman de l'EC et du mélange EC + TEABF_4 1 M : bande ν_7 (1) et bandes $2\nu_7$ et ν_2 (2)

En ce qui concerne le mélange MP + TEABF₄, l'élongation de la liaison C≡N caractéristique du groupement nitrile (se situant à 2253 cm⁻¹), est observée à la même longueur d'onde que pour le MP pur (Figure 83). Les interactions entre le sel et le MP sont donc extrêmement faibles, en accord avec l'étude de Loring et Fawcett [130] sur le TEAClO₄ dans l'acétonitrile.

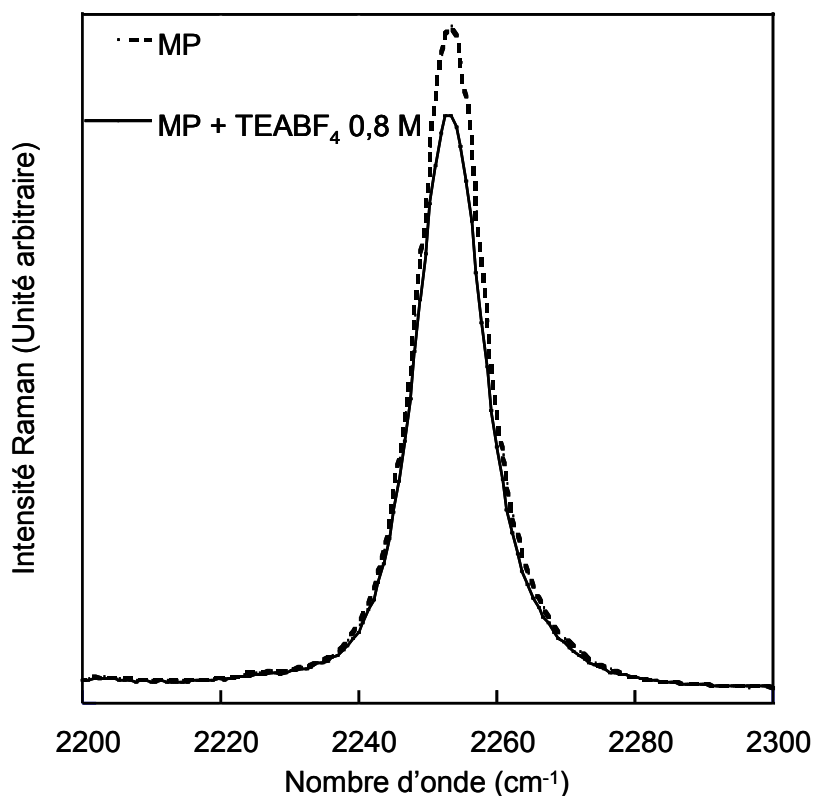


Figure 83 : Spectres Raman de MP et du mélange MP + TEABF₄ 1 M : bande caractéristique de l'élongation de C≡N

IV.3. Electrolytes avec MP / EC et SBPBF₄

Etant donné les problèmes de solubilité rencontrés avec le TEABF₄, nous avons étudié un autre sel : le SBPBF₄ (Figure 84) qui a été présenté dans le chapitre III (paragraphe III.1.4 p. 92).

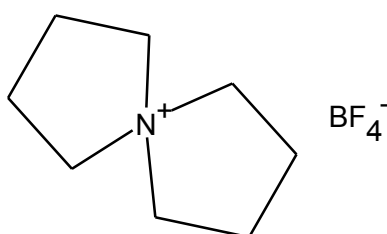


Figure 84 : Schéma de la molécule de spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tétrafluoroborate⁻

IV.3.1. Mesure de conductivité

Nous avons évalué les conductivités de ces électrolytes MP / EC + SBPBF₄ 1 M en fonction de la composition EC / MP dans une large plage de température, entre - 30 et 60°C.

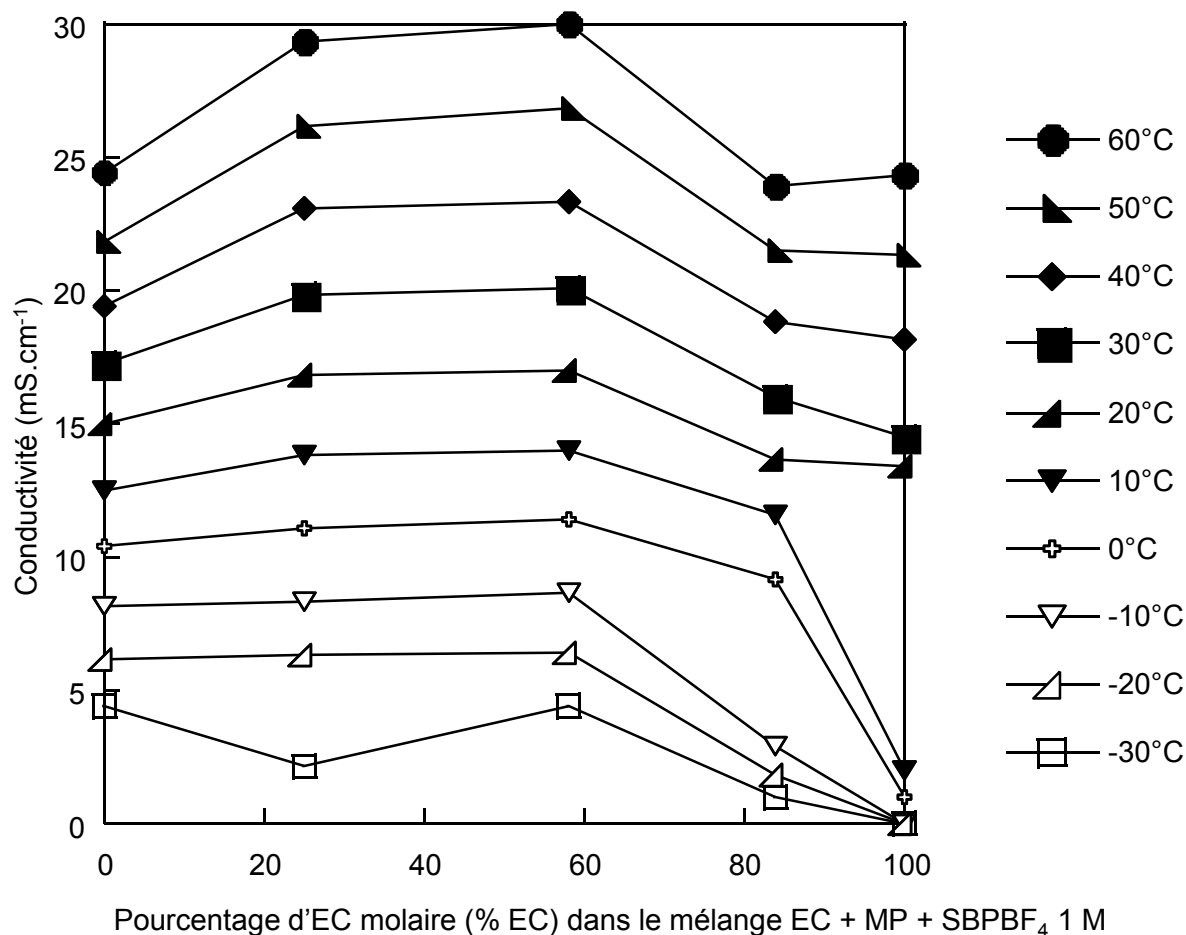


Figure 85 : Evolution de la conductivité des mélanges MP + EC + SBPBF₄ 1 M en fonction de la proportion molaire d'EC pour différentes températures

Aux hautes températures, les conductivités des électrolytes à base de mélanges EC / MP passent par un optimum compris entre 25 et 58 % d'EC. Cet optimum est beaucoup moins marqué que pour les électrolytes EC / MP / TEABF₄.

Pour la composition EC / MP (58 / 42), les conductivités à 60°C sont identiques avec 29,7 et 30,0 mS.cm⁻¹ pour les mélanges contenant respectivement du TEABF₄ 1 M et du SBPBF₄ 1 M. Par contre, avec 25 % d'EC, on observe une conductivité supérieure pour l'électrolyte contenant SBPBF₄ (29,4 mS.cm⁻¹) alors que le même mélange contenant du TEABF₄ donne une conductivité de 24,1 mS.cm⁻¹. Il semble donc exister, avec ce sel, une meilleure dissociation pour des milieux moyennement polaires (avec une faible proportion d'EC).

Le SBPBF₄ permet également de réduire légèrement la température de solidification de l'électrolyte, par exemple l'électrolyte contenant 84 % d'EC se solidifie à une température comprise entre 0°C et - 10°C alors qu'avec le TEABF₄, pour cette même composition, une solidification à 5°C est obtenue.

Les courbes de conductivité en fonction de l'inverse de la température ont été lissées afin de déterminer les paramètres de l'équation VTF, grâce à l'Équation 26.

$$\eta(T) = \frac{A_{\eta}}{T} \exp\left(\frac{-E'_{\eta}}{R(T - T_0)}\right) \quad \text{Équation 26}$$

Cependant, vu le faible nombre de points sur lesquels les courbes sont lissées, les paramètres VTF seront plutôt utilisés pour évaluer des tendances. Etant données les incertitudes de calcul, le T_0 a été fixé à 150°C. Nous avons choisi la même T_0 que celui utilisé pour les électrolytes EC / MP + TEABF₄. En effet, nous avons montré que ces deux sels avaient un impact équivalent sur la viscosité des électrolytes (chapitre III, paragraphe III.1.4.1, p. 93), donc sur leur T_0 .

Les différents paramètres de l'équation VTF de la conductivité sont reportés dans le Tableau 30.

Solvants + SBPBF ₄ 1 M	A_{σ} (10^3 S.m ⁻¹ .K)	E'_{σ} (J.mol ⁻¹)
EC	9,7 ± 0,4	3,9 ± 0,1
76 EC + 24 MP	8,7 ± 0,5	3,7 ± 0,1
58 EC + 42 MP	10,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1
25 EC + 75 MP	10,7 ± 0,2	3,7 ± 0,1
MP	6,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1

Tableau 30 : Paramètres de l'équation VTF de la conductivité

Les paramètres, pseudo-énergie d'activation et facteur pré-exponentiel, sont très voisins de ceux obtenus pour des électrolytes avec TEABF₄, avec un facteur pré-exponentiel de l'ordre de 10^4 S.m⁻¹.K environ, et une pseudo-énergie d'activation voisine de 4 kJ.mol⁻¹. Nous notons, comme pour TEABF₄, des valeurs de A_{σ} et E'_{σ} plus faibles pour le MP + SBPBF₄ que pour l'EC + SBPBF₄, cohérentes avec une diminution de la viscosité et de la dissociation.

Les valeurs obtenues pour les mélanges de solvants restent très proches de celles de l'électrolyte EC + SBPBF₄ 1 M.

IV.3.2. La viscosité

Les viscosités du mélange MP / EC (42 / 58) + SBPBF₄ ont été mesurées sur une gamme de température allant de 20 à 60°C et comparées à celles de l'électrolyte MP / EC (42 / 58) + TEABF₄ et à l'électrolyte MP + SBPBF₄ (Figure 86).

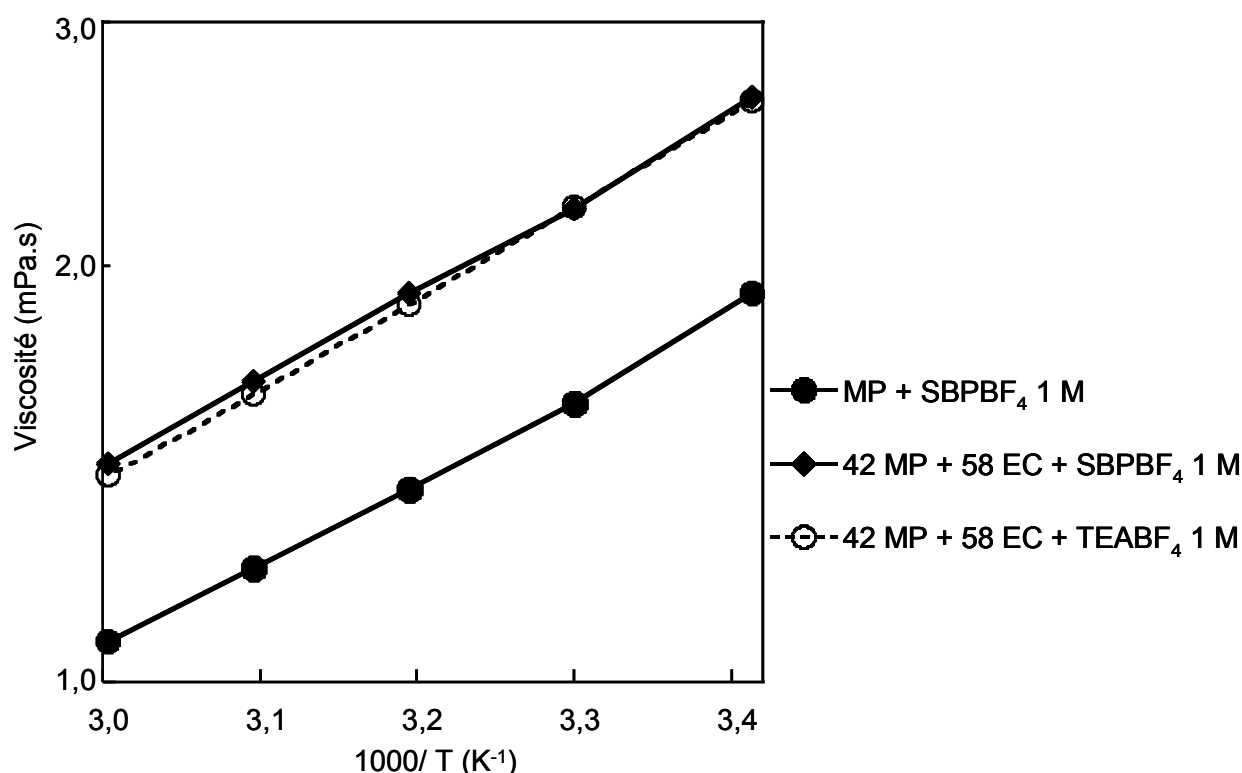


Figure 86 : Viscosité du mélange MP / EC (42 / 58) + SBPBF₄ 1 M en fonction de la température

La viscosité à 40°C de l'EC + SBPBF₄ 1 M est de 2,55 mPa.s contre 2,50 mPas pour EC + TEABF₄ et celle du MP + SBPBF₄ 1 M est de 1,38 mPa.s.

On constate que les valeurs de viscosité sont similaires si le mélange de solvants MP / EC (42 / 58) contient indifféremment du TEABF₄ ou du SBPBF₄ en concentration 1 M. Comme attendu, les valeurs de viscosité sont intermédiaires entre celles du EC + SBPBF₄ 1 M et du MP + SBPBF₄ 1 M.

Nous avons calculé la viscosité d'un mélange MP / EC + SBPBF₄ 1 M à 40°C en utilisant la loi de mélange décrite dans l'Équation 23.

$$\eta_{\text{calMP/EC}} = x_{\text{MP}} \cdot \eta_{\text{MP}} + x_{\text{EC}} \cdot \eta_{\text{EC}}$$

Équation 23

La viscosité calculée des mélanges MP / EC + SBPBF₄ 1 M est ensuite comparée à la viscosité mesurée (Figure 87).

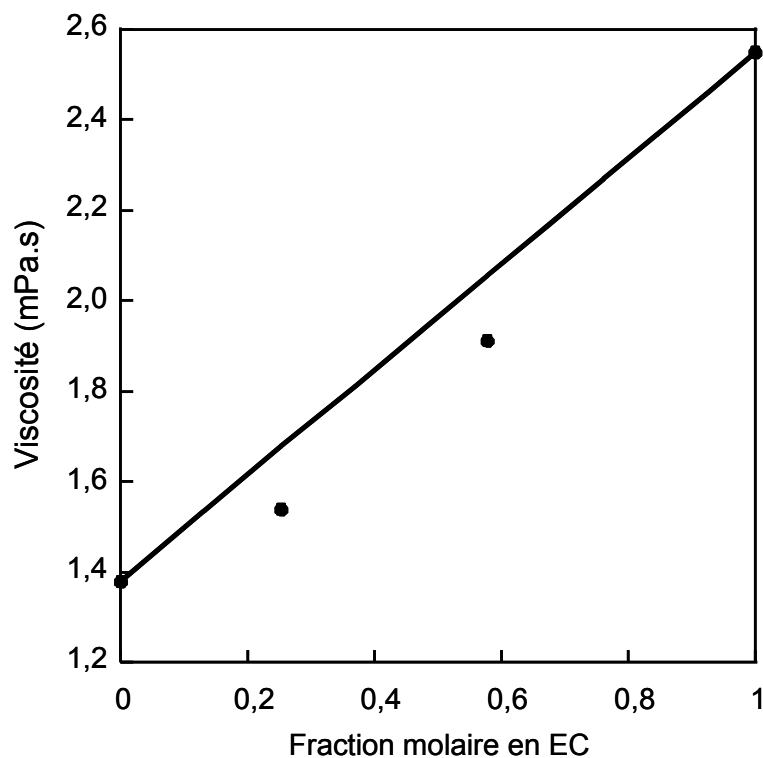


Figure 87 : Viscosité expérimentale (point) et calculée (trait plein) du mélange MP / EC + SBPBF₄ 1 M à 40°C

Les viscosités expérimentales déterminées pour les mélanges MP / EC + SBPBF₄ 1M sont inférieures aux valeurs calculées, comme celles déterminées pour les électrolytes avec le TEABF₄ 1 M.

Nous avons ensuite calculé les viscosités d'excès avec l'Équation 24 afin de mettre en évidence les interactions solvant / solvant / sel.

$$\Delta\eta = \eta - x_{\text{MP}} \cdot \eta_{\text{MP}} - x_{\text{EC}} \cdot \eta_{\text{EC}}$$

Équation 24

Les viscosités d'excès obtenues avec des mélanges MP / EC + SBPBF₄ 1 M sont proches de celles obtenues pour les mêmes mélanges avec le TEABF₄ 1 M. Par exemple, pour une proportion de 25 % d'EC, la viscosité d'excès est de - 0,14 mPa.s avec du SBPBF₄ alors qu'avec du TEABF₄, elle est de - 0,13 mPa.s.

Nous avons calculé les valeurs de $d(G-N)$ avec l'Équation 25 pour les différentes fractions étudiées du mélange MP / EC + SBPBF₄.

$$\ln \eta = x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_1 \cdot x_2 \cdot d(G-N) \quad \text{Équation 25}$$

Les valeurs de $d(G-N)$ sont négatives, ce qui indique, d'après Nigam et al. [132], qu'il y a des interactions spécifiques. Les valeurs $d(G-N)$ pour un mélange constitué de 25 % d'EC sont reportées dans le Tableau 31.

Mélanges	25 % EC + 75 % MP	25 % EC + 75 % MP + TEABF ₄ 1M	25 % EC + 75 % MP + SBPBF ₄ 1M
$d(G-N)$	0,08	0,25	0,24

Tableau 31 : valeur du paramètre $d(G-N)$ pour différents mélanges contenant 25 % d'EC et 75 % de MP

Les valeurs obtenues pour les électrolytes avec TEABF₄ et SBPBF₄ sont identiques et plus élevées que la valeur obtenue en absence de sel. Les interactions solvant / solvant / sel restent cependant faibles et ne dépendent pas, dans notre cas, de la nature du sel.

Le produit de Walden pour une température de 40°C des mélanges avec SBPBF₄ est présenté sur la Figure 88.

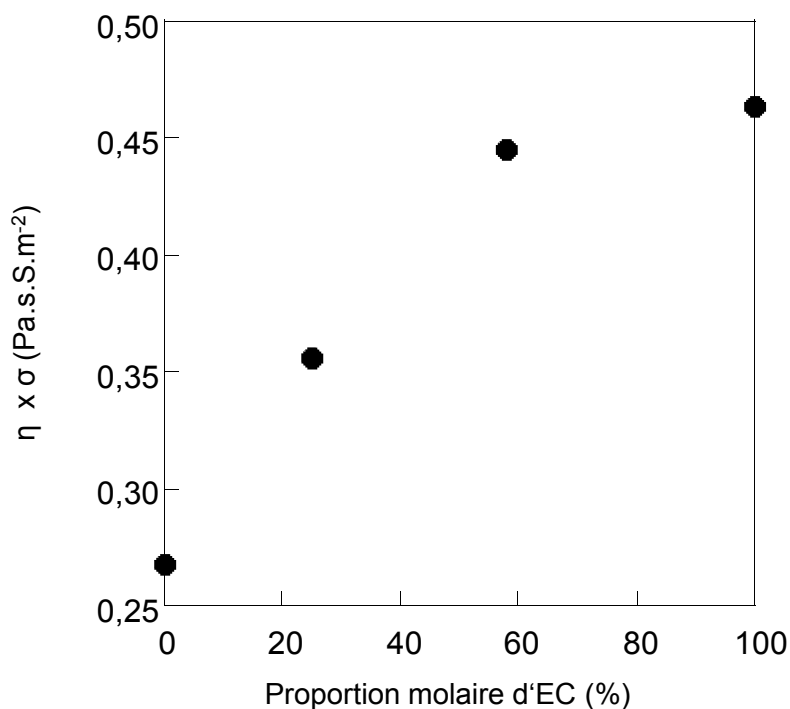


Figure 88 : Produit de Walden des mélanges MP / EC + SBPBF₄ à 40°C

Globalement, on observe le même comportement que celui détaillé précédemment avec TEABF₄. Les valeurs du produit de Walden sont proches de celles calculées pour les mélanges avec TEABF₄ 1 M. Toutefois, on remarque que, contrairement au TEABF₄, une très faible variation de la constante diélectrique, pour des constantes diélectriques intermédiaires (ϵ_r voisin de 40), permet d'augmenter fortement le produit de Walden (électrolyte EC / MP 25 / 75). Ceci semble montrer que la dissociation du sel SBPBF₄ est très sensible à l'augmentation de la constante diélectrique pour des milieux moyennement polaires, expliquant les bonnes conductivités obtenues pour l'électrolyte EC / MP 25 / 75 + SBPBF₄ 1 M (cf. IV.3.1).

IV.4. Conclusion

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'étude DSC a mis en évidence des interactions entre les solvants et le sel présents dans les électrolytes. Ces interactions ont été étudiées par des mesures rhéologiques et spectroscopiques (Raman), sur les mélanges MP / EC.

Grâce aux mesures rhéologiques, les viscosités d'excès ont été calculées. Celles-ci montrent que les interactions sont plus importantes entre les mélanges MP + EC + sel

qu'entre le mélange de solvants (MP + EC). Cependant, la faible valeur de viscosité d'excès indique que ces interactions sont faibles. La nature du sel n'a que peu d'impact sur la force de ces interactions.

Du fait des faibles interactions solvant / solvant et solvant / sel mises en jeu, l'étude menée par spectroscopie Raman n'a pas permis de quantifier ces interactions.

L'évolution du produit de Walden, qui permet de s'affranchir du terme viscosité, augmente de manière continue avec la proportion d'EC, en accord avec l'augmentation de la constante diélectrique de l'électrolyte.

Le sel SBPBF₄ a été comparé au TEABF₄. Compte tenu de sa solubilité, son utilisation permet d'explorer une plus grande gamme de solvants et de mélanges de solvants.

En conséquence, sa plus grande solubilité et sa meilleure dissociation rendent ce sel très prometteur pour une application supercondensateur.

Chapitre V

Techniques expérimentales

V.1. Préparation des électrolytes

V.1.1. Choix des produits

Les produits choisis sont des solvants commerciaux et synthétisés et des sels commerciaux.

V.1.1.1. Sels

Deux sels, tous deux constitués d'un anion tétrafluoroborate ont été testés (Tableau 32).

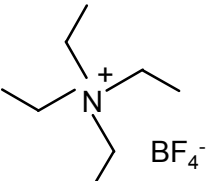
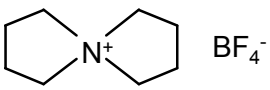
Abréviation	Nomenclature	Structure	Pureté	Fournisseur
TEABF ₄	Tétraéthylammonium tétrafluoroborate		≥ 99,0 %	Fluka
SBPBF ₄	Spiro-(1,1')- bipyrrolidinium tétrafluoroborate			Batscap

Tableau 32 : Récapitulatif des sels utilisés

V.1.1.2. Solvants commerciaux

Les solvants commerciaux utilisés au cours de cette thèse sont indiqués dans le Tableau 33. La pureté du produit et la toxicité sont deux caractéristiques prises en compte dans le choix du solvant.

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes pour la santé de toute forme de vie, tels qu'un être humain, une bactérie, une plante ou une sous-structure de cet organisme telle que le foie. Les principales catégories de toxicité rencontrées dans la sélection des solvants sont les suivantes :

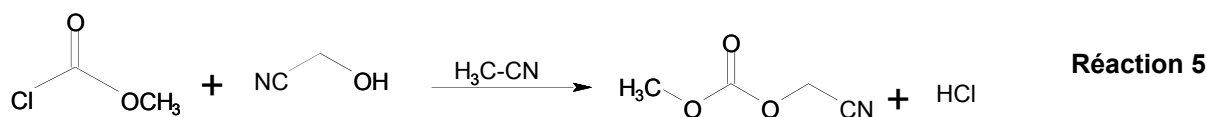
- produit nocif noté Xn,
- produit irritant noté Xi,
- produit toxique noté T,
- produit inflammable noté F,
- produit corrosif noté C.

Famille	Abréviation	Nomenclature	Pureté	Toxicité	Fournisseur
Carbonitrile	MA	Méthoxyacétonitrile	≥ 98 %	Xn	Aldrich
	MP	Méthoxypropionitrile	99 %	Xi	ABCR
	MCA	Méthyle cyano acétate	99 %	Xi	Alfa Aesar
	CIP	Chloropropionitrile	98 %	T	Alfa Aesar
	BN	Benzonitrile	99 %	Xn	Alfa Aesar
	DP	Dicyanopentane	98 %	Xn	Aldrich
	ACN	Acétonitrile	99,7 %	F, Xn	Rathburn
Lactone	GV	γ -valérolactone	99 %	Xi	Aldrich
Urée	1,3D2I	1,3 diméthyle-2-imidazolidinone	98 %	Xn	Alfa Aesar
Fluoro	EDFA	Ethyle difluoroacétate	-	F	Rhodia
Carbonate	EMC	Ethyle méthyle carbonate		F	
	PC	Carbonate de propylène	99,7	Xi	Aldrich
	EC	Carbonate d'éthylène	-	Xi	Mitsubishi Chemical
Acétate	AE	Ethylène acétate	99,6	F, Xi	Acros
	MIPA	Méthoxyisopropyl acétate	≥ 99,5 %	Xi	Aldrich
	MMOA	Méthyle méthoxy acétate	99 %	F	Alfa Aesar ABCR
	CIMB	Chlorométhyl butyrate	99 %	C	Acros
Amide	DEA	Diéthyle acétamide	99 %	Xn	ABCR
	DMP	Diméthyle propionamide	98 %	Xn	ABCR
Sulfonamide	DMMS	Diméthylméthane sulfonamide	98 %	Xi, Xn	ABCR Alfa Aesar
Sulfone	S	Sulfolane	> 99 %	Xn	Merck Acros Organics

Tableau 33 : récapitulatif des solvants commerciaux utilisés

V.1.1.3. Synthèse de l'acétonitrile méthyle carbonate

La synthèse de l'acétonitrile méthyle carbonate consiste à additionner du chloroformate de méthyle sur de l'hydroxyacétonitrile dans l'acétonitrile, selon la réaction :



Dans 20 mL d'acétonitrile à 0°C (bain de glace), on ajoute successivement 1,6 mL d'hydroxyacétonitrile à 70 % dans l'eau (0,0264 mole) et 2,0 mL de chloroformate de méthyle (0,0264 mol). Après une nuit sous agitation mécanique, la solution est filtrée. 20 mL d'eau sont ajoutés puis l'acétonitrile est éliminé sous vide. Le produit est extrait par deux extractions successives à l'éther éthylique (2 x 20 mL). Après séchage sur Na₂SO₄, la phase organique est ensuite évaporée pour obtenir 0,0077 mol d'acétonitrile méthyle carbonate dont la pureté est vérifiée par analyse ¹H RMN. Le rendement est de 30 %.

V.1.2. Techniques de purification

La pureté des électrolytes est un paramètre essentiel pour l'application supercondensateur. En effet, une petite quantité d'impureté (< 1%) peut conduire à une diminution de la fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte et donc à une baisse de performance du supercondensateur. C'est pourquoi, sels et solvants utilisés dans la constitution des électrolytes seront purifiés par des techniques décrites dans les paragraphes suivants.

La pureté de ces différents composés est vérifiée par des analyses infrarouge et RMN et par électrochimie. A l'aide de l'ensemble de ces techniques, nous pouvons estimer une pureté des composés supérieure à 99%.

V.1.2.1. **Sels**

V.1.2.1.a. Recristallisation

La recristallisation est une technique permettant de purifier des substances solides à température ambiante. Elle est basée sur la différence de solubilité, en fonction de la température, de la substance à recristalliser dans un solvant ou mélange de solvants donné. Pour cela, le solide à purifier est dissous à chaud dans le solvant ou mélange de solvants choisi en quantité telle que l'on obtienne une solution saturée. En refroidissant, la plus large partie du produit prédominant recristallise, alors que les impuretés restent en solution.

Les deux sels utilisés au cours de cette thèse ont été recristallisés en suivant les protocoles décrits dans le Tableau 34.

Une fois recristallisé, le sel est lavé à l'éther, filtré puis séché sous vide à 130°C. Après recristallisation les sels sont lyophilisés en vue d'obtenir des sels anhydres (moins de 10 ppm H₂O).

Sel	Quantité (g)	Solvant	Volume (cm ³)	Temps (h)	Rendement massique
TEABF ₄	15	Dichloro-1,2 éthane	300	24	> 85 %
SBPBF ₄	100	2/3 (v) Dichloro-1,2 éthane 1/3 (v) heptane			> 95 %

Tableau 34 : Conditions expérimentales utilisées pour les purifications par recristallisation

V.1.2.1.b. Lyophilisation

La lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit, ici un sel, à l'aide de la congélation puis de l'évaporation sous vide de la glace sans la faire fondre.

Le principe de base est que lorsque l'on réchauffe de l'eau à l'état solide à très basse pression, l'eau se sublime, c'est-à-dire qu'elle passe directement de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau quitte le produit et on la capture par congélation à l'aide d'un condenseur ou piège froid. Cette technique permet de conserver à la fois le volume, l'aspect et les propriétés du produit traité.

On distingue trois phases majeures dans un cycle de lyophilisation :

- la congélation où les produits sont réfrigérés à des températures de l'ordre de - 20 à - 80°C; l'eau se transforme alors en glace,
- la dessiccation primaire sous vide qui consiste à sublimer la glace libre,
- la dessiccation secondaire qui permet d'extraire par désorption les molécules d'eau.

Les sels ont été lyophilisés à l'aide d'un lyophilisateur de marque Thermo Electron Corporation, modèle Heto PowerDry LL1500. Tout d'abord, on dissout 5 g de sel dans 50 cm³ d'eau ultra purifiée grâce à un dispositif Millipore (Q-Gard et Progard 2) dans un flacon approprié. La solution est refroidie à - 180°C dans un bain d'azote liquide, puis est soumise à lyophilisation qui dure environ 24 h pour 4 flacons.

A la fin de cette étape, le sel est stocké en boîte à gants.

V.1.2.2. Solvants

V.1.2.2.a. Distillation

La distillation est un procédé de séparation des constituants d'un mélange homogène de liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet donc de séparer les constituants de ce mélange. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement et la vapeur obtenue est condensée pour donner le distillat.

Il existe différents types de colonnes permettant de réaliser une distillation fractionnée. Dans ce travail, on a choisi d'utiliser une colonne à bande tournante (Figure 89).

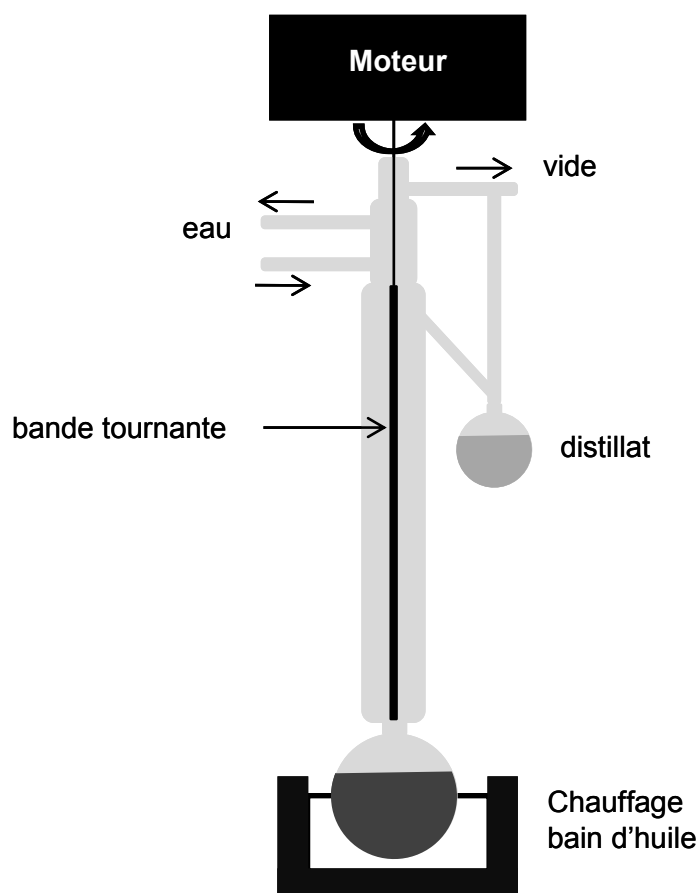


Figure 89 : Schéma d'une distillation à bande tournante

Ce type de colonne permet d'augmenter le nombre de plateaux théoriques. Elle est faite d'un long tube en verre à l'intérieur duquel tourne à grande vitesse une longue plaque en métal, favorisant les contacts liquide-vapeur. Pour éviter d'éventuelles dégradations du produit, la

distillation est conduite sous vide pour les solvants dont la température d'ébullition est supérieure à 100°C.

On distille 100 mL de solvant de façon à avoir 50 mL de distillat (solvant purifié), le reste étant réparti entre la fraction de tête et la fraction de queue.

Une fois le solvant purifié, il est désoxygéné sous argon pendant 30 minutes puis il est stocké en boîte à gants. Du tamis moléculaire de 3 Å est additionné au solvant afin de piéger l'eau résiduelle. Après 24 h, le temps d'action du tamis, le solvant est prêt à l'emploi tandis que la teneur en eau est vérifiée par dosage Karl Fisher.

V.1.2.2.b. Sublimation

La sublimation est une technique de purification semblable à la distillation. Elle consiste à sublimer le solide à purifier (passage de l'état solide à l'état gazeux) pour ensuite le cristalliser sur la partie réfrigérée du dispositif (Figure 90).

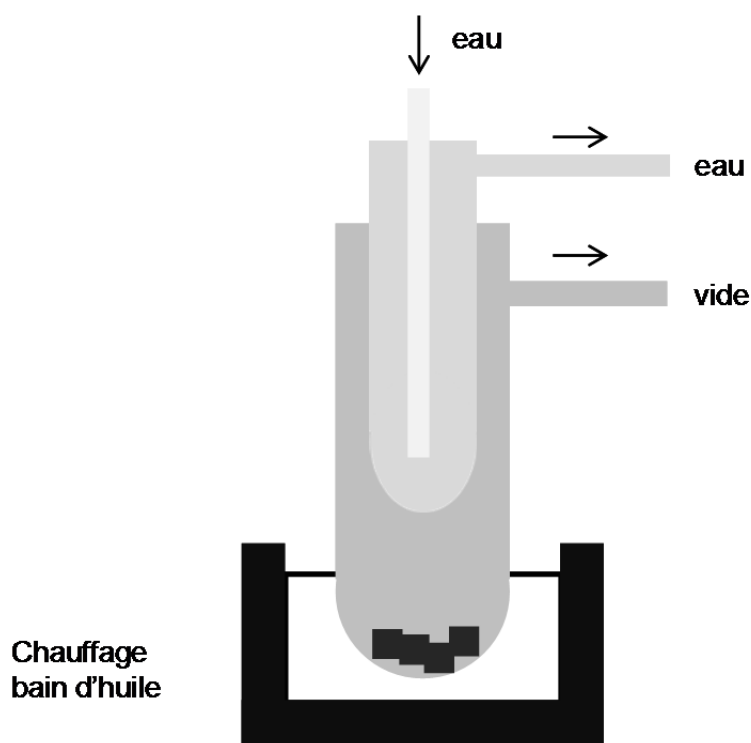


Figure 90 : Schéma d'un dispositif de sublimation

Un diagramme d'équilibre des trois phases d'une substance se présente généralement comme sur la Figure 91, les courbes de fusion, vaporisation et sublimation se rejoignant en un point commun appelé point triple.

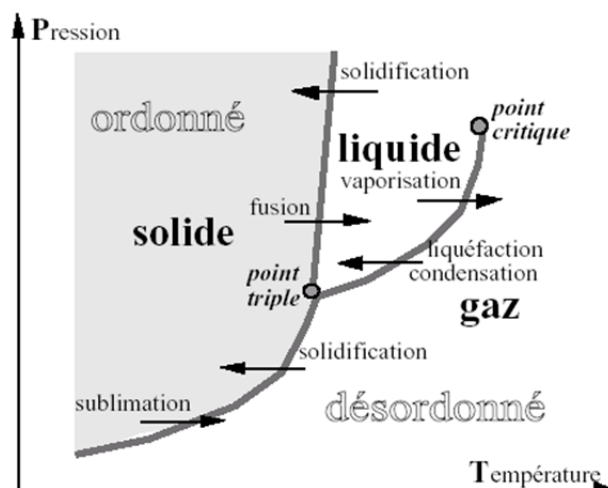


Figure 91 : Diagramme de phase d'un corps pur

Tout solide stable est susceptible d'être sublimé si on le chauffe à une pression inférieure à celle de son point triple.

La sublimation a concerné le diméthylméthane sulfonamide qui n'a pas pu être purifié par distillation. 25 g de ce solvant ont été introduits dans le dispositif puis chauffé sous vide avec un pistolet à chaleur.

Au final, 22 g ont été récupérés, soit un rendement massique de 88 %.

Pour s'assurer de l'efficacité de la purification (distillation et sublimation), un contrôle par InfraRouge à Transformé de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et électrochimie est réalisé. A l'aide de l'ensemble de ces techniques, nous pouvons estimer une pureté des composés supérieure à 99 %.

V.1.3. Fabrication des électrolytes

Chaque solution a été préparée et stockée en boîte à gants sous atmosphère contrôlée ($O_2 < 5$ ppm, et $H_2O < 15$ ppm).

Les solutions sont toutes constituées d'un solvant et d'un sel à 1 mol.L^{-1} ou $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le protocole de préparation des solutions est le suivant :

- pesée du sel (de l'ordre de quelques grammes) sur une balance Mettler TOLEDO, modèle B204-S à $\pm 0,2$ mg près,

- prélèvement du solvant à l'aide d'une seringue adaptée au volume prélevé, filtration avec un filtre à seringue Whatman de 0,2 µm de porosité,
- mélange et dissolution du sel par agitation avec un barreau magnétique pendant 24 h et chauffage à 50°C si nécessaire.

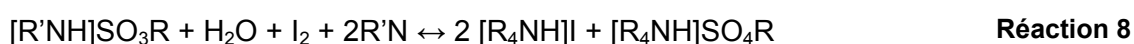
V.1.4. Titration Karl Fisher

Cette méthode élaborée en 1935 par Karl Fischer est une technique très utilisée pour déterminer la teneur en eau dans les solides, les liquides et les gaz.

Le principe repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau :



Afin de déplacer l'équilibre, il faut neutraliser les acides iodhydrique et sulfurique formés d'où l'utilisation d'un tampon diéthanamine ou imidazolium, le tampon permettant également de fixer un pH optimal pour le dosage. Le solvant le plus couramment utilisé est le méthanol qui participe également à la réaction de titration. Les réactions peuvent donc s'écrire selon :



L'oxydation d'un sulfite d'alkyle en sulfate d'alkyle dans la Réaction 7 consomme de l'eau qui provient uniquement de l'échantillon. Comme l'eau et l'iode sont consommés en même proportion, la quantité d'eau dans l'échantillon est calculée en déterminant la concentration d'iode restante une fois la réaction terminée. La concentration d'iode est mesurée par volumétrie ou coulométrie. Cette dernière est plus précise et permet de déterminer des teneurs en eau de 10 µg à 100 µg.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil de marque Tacussel électronique, modèle aquaprocasseur. La solution, 34810 Hydranal-Coulomat AD, utilisée pour effectuer les mesures provient de la société Fluka. Les mesures sont effectuées en boîte à gants car les électrolytes sont très hygroscopiques. 0,5 mL d'échantillon a été injecté. La valeur stabilisée

(donnée en mg/g ou ppm) donne la teneur en eau dans l'échantillon. Pour chaque échantillon, la mesure a été effectuée au moins 2 fois, une bonne reproductibilité des résultats a été obtenue. Les électrolytes doivent contenir une faible quantité d'eau, inférieure à 20 ppm.

V.2. Analyses électrochimiques

V.2.1. Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

La conductivité ionique est une propriété importante dans la caractérisation électrochimique d'un électrolyte. En effet, la conductivité ionique est proportionnelle au nombre de porteurs de charge et à leur mobilité. De plus, la résistance de l'électrolyte compose l'essentiel de la chute ohmique du supercondensateur.

En milieu aqueux, les mesures sont réalisées par des conductimètres. Ceux-ci sont composés d'électrodes de platine qui plongent dans la solution à caractériser.

Pour les électrolytes organiques, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été choisie. Celle-ci permet de caractériser l'interface électrode/électrolyte, d'identifier les phénomènes capacitifs et de mesurer la résistance de l'électrolyte permettant d'accéder à la valeur de conductivité ionique. C'est à cette dernière information que nous nous intéresserons plus précisément.

V.2.1.1. Principe de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) [133]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives selon l'Équation 29.

$$U(\omega) = Z(\omega) \times I(\omega) \quad \text{Équation 29}$$

Avec : $U(\omega)$ la tension,
 $Z(\omega)$ l'impédance,
 $I(\omega)$ le courant,
 ω la pulsation.

Techniquement, une mesure d'impédance se réalise en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude autour de la tension d'équilibre du système pour rester dans un domaine de linéarité de la réponse comme illustré par la Figure 92.

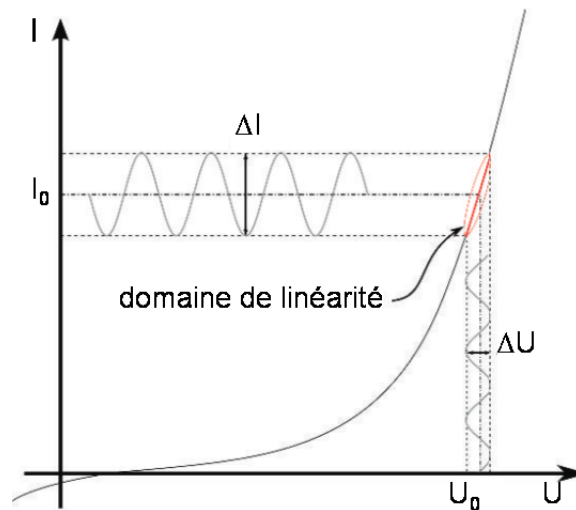


Figure 92 : Réponse d'un système non linéaire soumis à une tension sinusoïdale

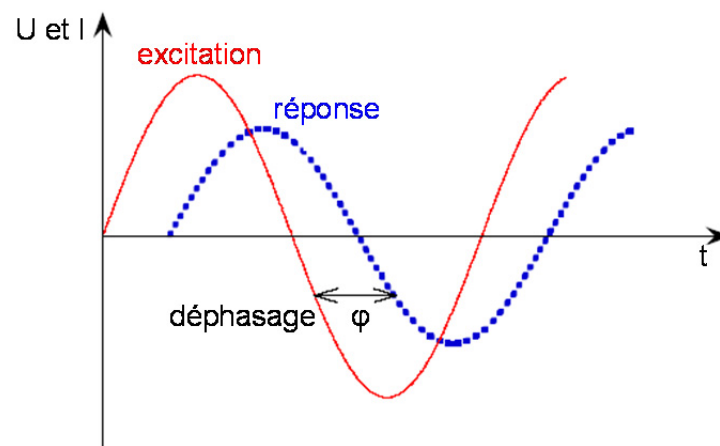


Figure 93 : Principe de mesure de l'impédance en courant alternatif

La mesure du courant résultant, sinusoïdal et de même fréquence mais avec un déphasage φ (Figure 93), permet alors de déterminer les parties réelle $\text{Re}(Z)$ et imaginaire $\text{Im}(Z)$ de l'impédance selon l'équation :

$$Z = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad \text{Équation 30}$$

Sachant que la tension et le courant peuvent s'écrire :

$$U(\omega) = U_0 \exp(j\omega t) \quad \text{Équation 31}$$

$$I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi)) \quad \text{Équation 32}$$

Avec : U_0 l'amplitude du signal de tension,
 I_0 l'amplitude du signal de courant,
 j le nombre imaginaire,
 t le temps.

Il est possible avec ces équations de déduire l'expression de l'impédance :

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\varphi) \quad \text{Équation 33}$$

La cellule de conductivité à deux électrodes et l'électrolyte peuvent être représentés par le circuit électrique décrit par la Figure 94. L'impédance de ce circuit peut être tracée dans le plan de Nyquist : $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$. Suivant les valeurs de conductivité de la cellule électrochimique, l'allure des courbes d'impédance dans le plan de Nyquist peut varier.

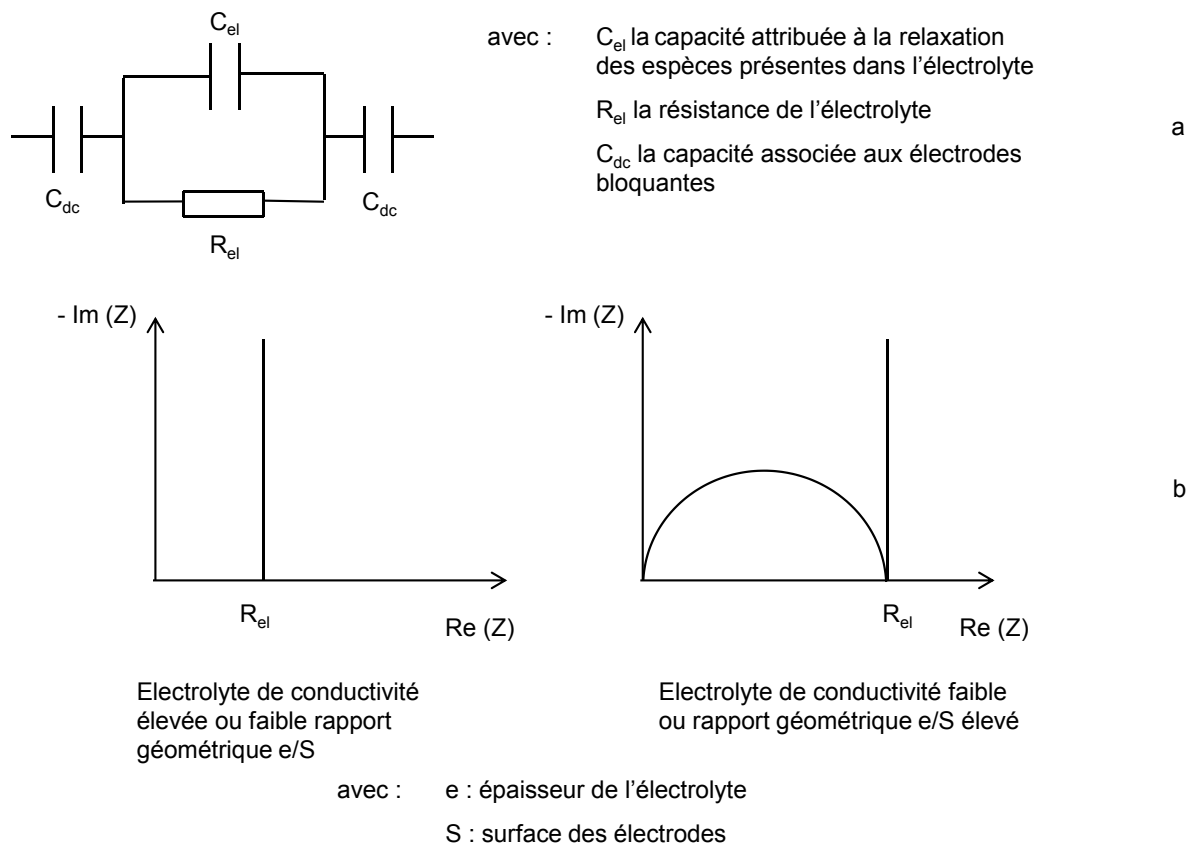


Figure 94 : Représentation dans le plan de Nyquist (b) de l'impédance du circuit équivalent (a)

Dans le cas idéal, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle centré sur l'axe des réels et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. Ceci suppose un électrolyte homogène, un contact parfait entre l'électrolyte et les électrodes, difficile à obtenir dans la réalité.

V.2.1.2. Cellule de mesure de conductivité pour les électrolytes

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été menées, afin de déterminer la résistance de l'électrolyte R_{el} placé dans une cellule de géométrie bien définie de section S et de distance e . Grâce à la valeur de la résistance de l'électrolyte ainsi mesurée, la conductivité de l'électrolyte est déterminée selon l'équation :

$$\sigma_{el} = \frac{e}{R_{el} \times S} \quad \text{Équation 34}$$

Avec : σ_{el} la conductivité de l'électrolyte en $S.m^{-1}$.

La cellule électrochimique utilisée est représentée sur la Figure 95. Celle-ci est constituée de deux électrodes en platine, immergées dans l'électrolyte à étudier.

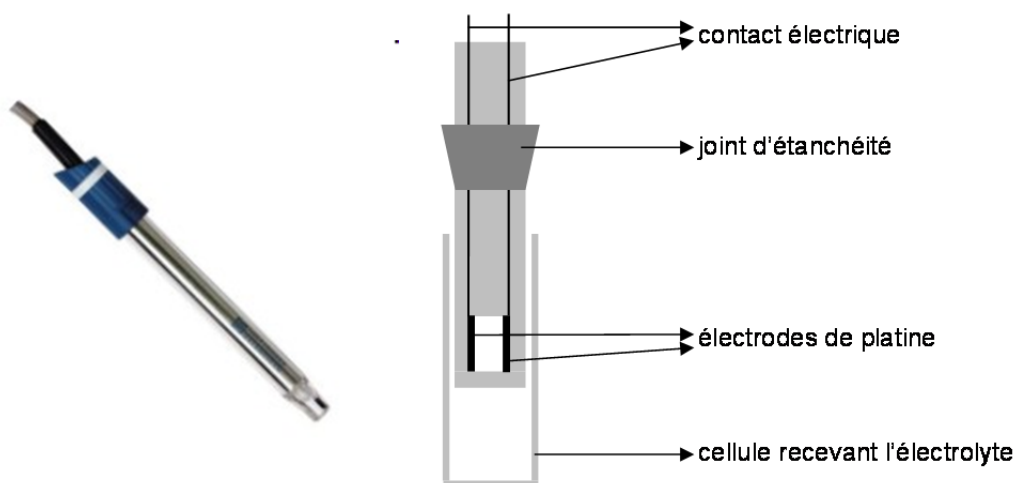


Figure 95 : Cellule de conductivité

La préparation des cellules a été effectuée en boîte à gants.

La constante de cellule, ou le rapport $\frac{e}{S}$, a été déterminée à 25°C à l'aide d'une solution étalon de KCl à 0,1 M de conductivité ionique égale à 12,88 mS.cm⁻¹ à 25°C. Cette solution est fournie par la société Radiometer analytical. Les résistances de la cellule en court-circuit et des câbles ont aussi été évaluées. Ces résistances sont à soustraire à la valeur de la résistance mesurée pour l'électrolyte afin de connaître exactement cette dernière.

Les cellules de conductivité utilisées au cours de ce travail proviennent, elles aussi, de la société Radiometer analytical (modèle XE100).

V.2.1.3. Mode opératoire

Les mesures ont été réalisées sur un impédancemètre Hewlett Packard 4192A, couplé à un ordinateur pour le traitement des données, dans la gamme de fréquence 5 Hz – 13 MHz. L'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à ± 10 mV.

Les mesures ont été effectuées à différentes températures, selon le cycle de température présenté Figure 96.

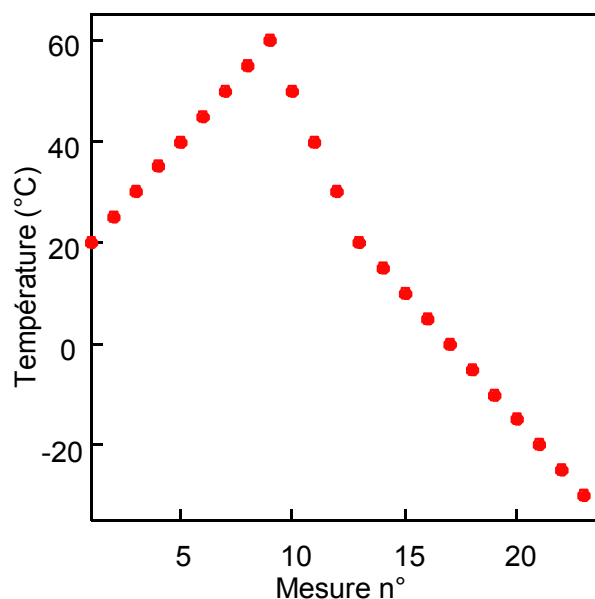


Figure 96 : Cycle en température des mesures de résistances de l'électrolyte

La température est régulée grâce à une enceinte thermostatée (Clim Temperatur Systeme T. 40/50 ou Vötsch modèles VTM 4004 ou VC 4018). La mesure est faite après une stabilisation en température de 1h30. La conductivité d'un même électrolyte est déterminée

deux fois, dans deux cellules de conductivité différentes, afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

V.2.2. Stabilité électrochimique - voltampérométrie cyclique

Les électrolytes doivent être stables d'un point de vue électrochimique (domaine d'électro-inactivité) sur une large gamme de potentiels, d'où la nécessité de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes.

La voltampérométrie ou voltammétrie cyclique est une technique qui permet de mesurer le domaine de potentiels à l'intérieur duquel les électrolytes ne se dégradent pas.

V.2.2.1. Principe [97]

La méthode de la voltammétrie cyclique permet d'étudier le comportement électrochimique d'un électrolyte. Elle consiste à appliquer un balayage en potentiel en fonction du temps à un électrolyte et d'examiner la réponse en densité de courant.

Pour un système à trois électrodes, la tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Dans le domaine de potentiels balayé, si une réaction d'oxydation électrochimique a lieu, on observe alors une densité de courant positive. Si c'est une réaction de réduction, la densité de courant correspondante sera négative, comme le montre la Figure 97.

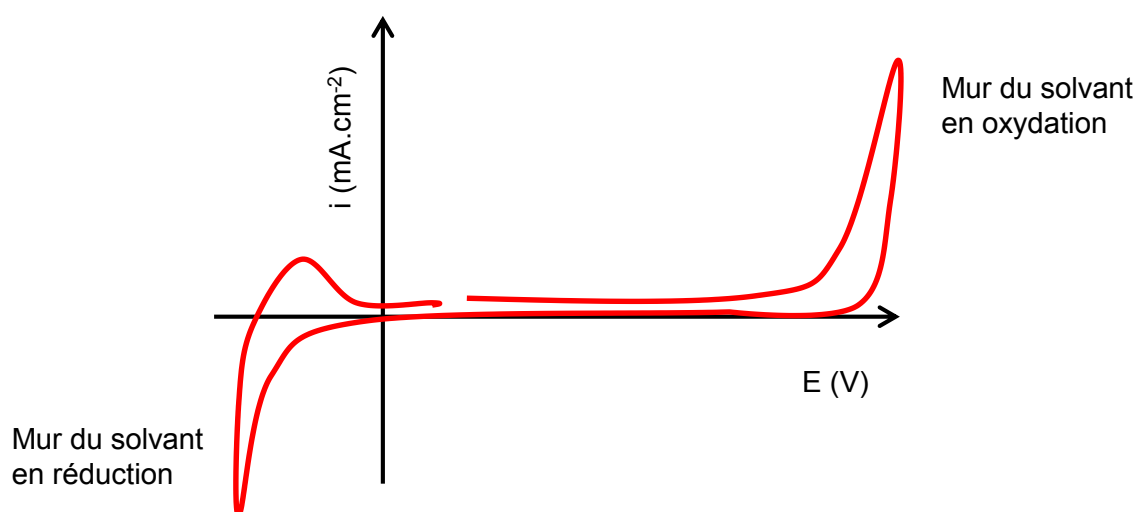


Figure 97 : Allure des voltampérogrammes obtenus pour la mesure de la fenêtre électrochimique d'un électrolyte

Le balayage se fait en deux étapes :

- balayage aller : vers les potentiels croissants (ou décroissants) de E_{initial} à E_{final} tel que $E(t) = E_{\text{initial}} \pm vt$ où v représente la vitesse de balayage en mV.s^{-1} et t le temps en s,
- balayage retour : vers les potentiels décroissants (ou croissants) de E_{final} à E_{initial} tel que $E(t) = E_{\text{final}} \mp vt$.

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir de nombreuses informations quantitatives et qualitatives sur le système électrochimique étudié comme, par exemple, le domaine d'électro-inactivité d'un électrolyte.

La définition des limites du domaine de stabilité peut se faire suivant deux méthodes. Certains auteurs proposent de prolonger chaque mur de solvant par une droite, coupant ainsi l'axe des abscisses (densité de courant nulle) aux bornes inférieure et supérieure du domaine de stabilité électrochimique [134], (Figure 98).

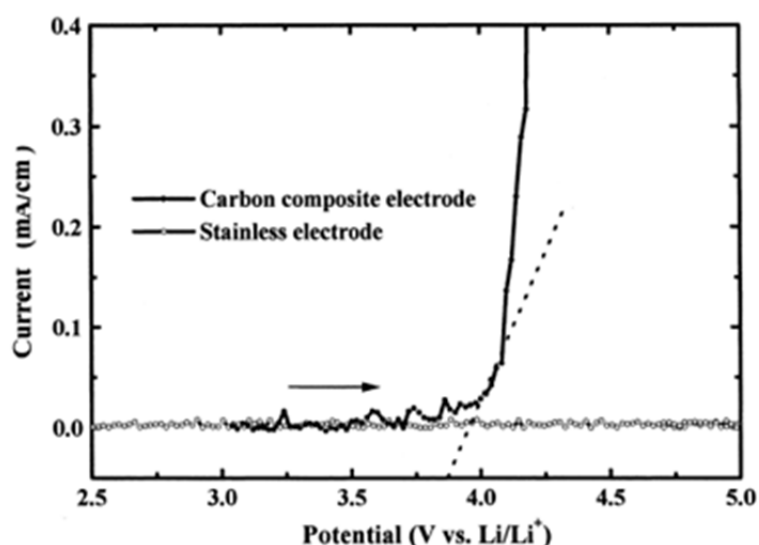


Figure 98: Exemple de détermination de la borne supérieure de la fenêtre électrochimique pour un électrolyte selon [134]

D'autres auteurs proposent de définir les limites de la fenêtre de stabilité électrochimique par des potentiels qui correspondent à des valeurs de densité de courant i_{red} en réduction et i_{ox} en oxydation qu'ils ont fixées sans justification claire [53, 81]. A noter que i_{red} et i_{ox} peuvent être pris différents.

Selon les auteurs, les méthodes de détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique diffèrent. Ainsi, il est difficile d'établir des comparaisons fiables.

Dans notre cas, les limites du domaine de stabilité électrochimique de chaque électrolyte seront prises pour $i = \pm 1 \text{ mA.cm}^{-2}$, densité de courant couramment utilisée pour la détermination du domaine de stabilité électrochimique [53]. Cette limite de courant a été définie pour ne pas déterminer une limite en oxydation inhérente aux impuretés apportées par les sels étudiés (impuretés présentes en faible quantité même après purification des sels). Ainsi, cette valeur limite de densité de courant permet une bonne comparaison de nos différents solvants.

V.2.2.2. Cellule de mesure

La cellule à trois électrodes employée lors de ces mesures est présentée dans Figure 99.

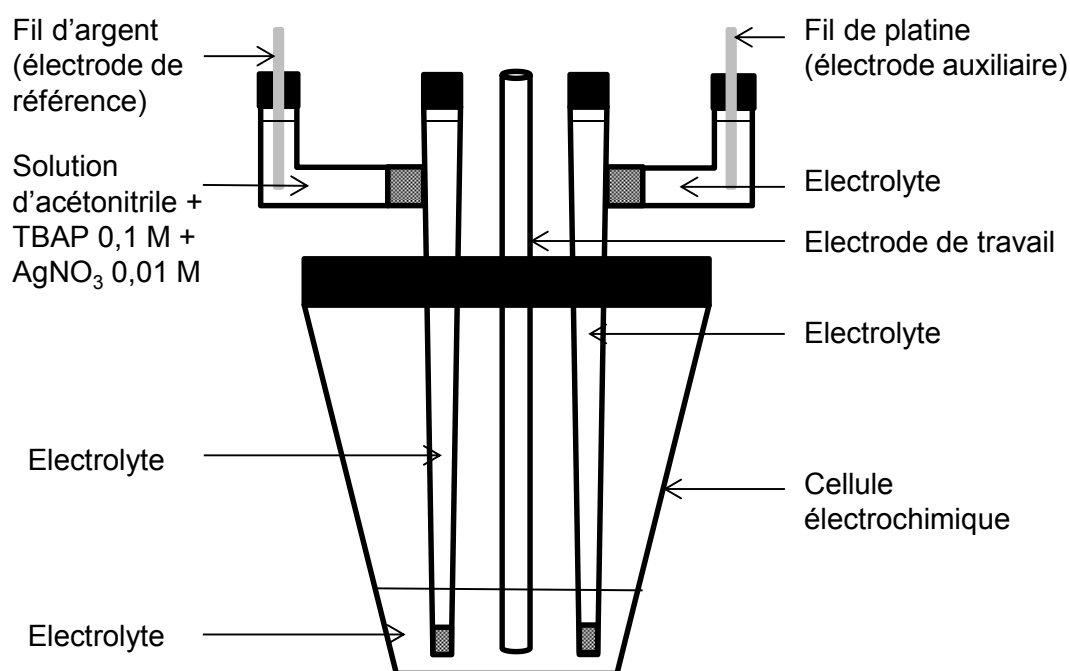


Figure 99 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes

Les trois électrodes utilisées pour réaliser une mesure du domaine électro-inactivité d'un électrolyte sont les suivantes :

- Une électrode de travail constituée d'un disque de 2 ou 5 mm de diamètre de platine ou de 3 ou 5 mm de carbone vitreux.
- Une électrode auxiliaire de platine. Le fil de platine est placé dans une allonge de verre fritté contenant l'électrolyte étudié.

- Une électrode de référence composée d'un fil d'argent baignant dans une solution d'acétonitrile (Rathburn, < 20 ppm eau) contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP, Fluka) et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ d' AgNO_3 (Sigma Aldrich, pureté $\geq 99,8 \%$). Cette solution est séparée par un verre fritté d'une allonge contenant l'électrolyte étudié. Les potentiels mesurés peuvent être convertis en potentiel versus ESH en ajoutant $0,542 \text{ V}$ [80]. Bien que ce potentiel de conversion soit déterminé avec un électrolyte acétonitrile + perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP), nous considérerons que le TEAP et le TBAP ont une influence équivalente sur le potentiel.

V.2.2.2.a. Préparation de la cellule électrochimique

La cellule en verre est préalablement lavée à l'eau et au savon et les allonges en verre frittés sont lavées à l'acide nitrique à 65 % (trempage pendant 24 h). La verrerie est ensuite lavée à l'acétone.

Après séchage, la cellule de mesure est montée en boîte à gants sous argon. Les électrodes sont branchées à l'interface du potentiostat. L'électrode de travail est polie avec de la pâte diamantée 3PS4 d'ESCIL sur un tapis de polissage FD3 d'ESCIL avant chaque mesure.

V.2.2.2.b. Mesures

Les expériences ont été réalisées à l'aide des potentiostats-galvanostats Autolab (PGSTAT 30) ou Biologic (SP 150). Chaque électrolyte est testé sur platine et sur carbone vitreux, à 10 et 100 mV.s^{-1} .

Les électrolytes subissent une série de mesures, présentée dans le Tableau 35, pour une électrode de travail et une vitesse de balayage données.

mesure	type	programme
1	Etude du domaine anodique	<p>E_{ab} à E_{ox} à E_{ab}</p> <p>Typiquement E_{ab} a pour valeur 0 V vs Ag/AgCl et E_{ox} peut aller jusqu'à 6 V vs Ag/AgCl.</p> <p>E_{ox} ne doit pas engendrer des réponses de courant supérieures à 5 mA.cm^{-2} sous peine d'endommager irréversiblement l'électrolyte</p>
2	Etude du domaine cathodique	<p>E_{ab} à E_{red} à E_{ab}</p> <p>Typiquement E_{ab} a pour valeur 0 V vs Ag/AgCl et E_{red} peut aller jusqu'à -5 V vs Ag/AgCl.</p> <p>E_{red} ne doit pas engendrer des réponses de courant supérieures à -5 mA.cm^{-2} sous peine d'endommager irréversiblement l'électrolyte</p>
3	Etude du domaine complet - oxydation	E_{ab} à E_{ox} à E_{red} à E_{ab}
4	Etude du domaine complet - réduction	E_{ab} à E_{red} à E_{ox} à E_{ab}

Tableau 35 : Programme de voltammétrie cyclique

Lorsque toutes les mesures ont été prises sur un électrolyte, on effectue un contrôle du potentiel du couple Fc^+ / Fc ($E^0 = 0,64 \text{ V}$ vs ESH) en ajoutant un peu de ferrocène dans l'électrolyte, ceci afin de vérifier qu'il n'y a pas de décalage de potentiel.

V.2.3. Mesure du coefficient de diffusion par Résonnance Magnétique Nucléaire à gradient de champ magnétique pulsé (PGSE-NMR)

Dans les systèmes à l'équilibre, il n'y a pas de gradients de température, de pression, de potentiel ou d'action de forces extérieures, mais les molécules restent néanmoins en mouvement. Le coefficient dit d'autodiffusion permet de mesurer la mobilité de ces molécules.

Par abus de langage, on parlera par la suite de coefficient de diffusion pour coefficient d'autodiffusion.

V.2.3.1. Principe de la RMN à gradient de champ magnétique pulsé

La RMN à gradient de champ magnétique pulsé (PGSE-NMR) donne des informations sur les propriétés dynamiques des milieux visqueux. L'interprétation des processus de relaxation magnétique nucléaire s'appuie sur des phénomènes observables à une échelle moléculaire. Ces processus sont sensibles à la présence de contraintes topologiques comme les interactions entre les espèces du milieu.

Cette technique permet de mesurer les coefficients de diffusion des molécules présentes dans un milieu. Chaque molécule se caractérise en effet par un coefficient de diffusion qui lui est propre et qui dépend principalement de son volume hydrodynamique. Son coefficient de diffusion est d'autant plus faible que sa masse moléculaire est importante. La technique RMN mesure un déplacement moyen (DM) macroscopique ($> \mu\text{m}$) des espèces mobiles. En effet, le déplacement moyen d'une particule diffusant avec un coefficient D pendant un temps t peut être évalué par la relation :

$$\text{DM} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 35}$$

L'utilisation de cette relation permet de déterminer une distance de $1 \mu\text{m}$ pour les mesures RMN ($t = 0,1 \text{ s}$ et $D = 1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$).

La technique d'écho de spin sous gradient de champ pulsé, dont la séquence est présentée sur la Figure 100, consiste à appliquer un gradient de champ magnétique à l'échantillon puis à mesurer l'atténuation de l'aimantation transverse induite par la diffusion moléculaire.

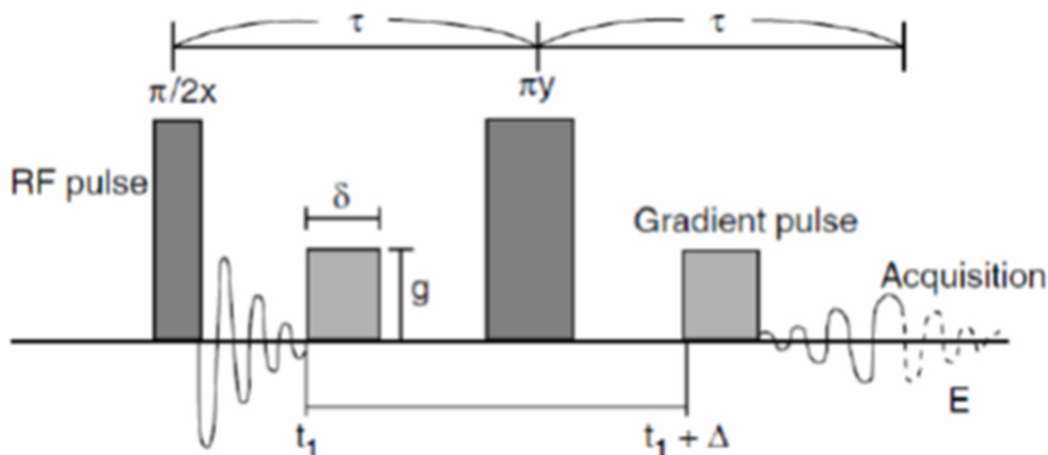


Figure 100 : Illustration d'une séquence d'impulsions pour la mesure du coefficient de diffusion selon [135]

Grâce aux différentes signatures RMN d'un produit (sel ou solvant) et en s'appuyant sur la mesure de l'intensité I des signaux RMN correspondants, on peut déterminer précisément le coefficient de diffusion D_i de l'espèce i , ces deux paramètres étant liés par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\gamma^2 D_i \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \quad \text{Équation 36}$$

Avec : I et I_0 les intégrales de l'intensité sous le pic respectivement avec et sans gradient appliqué,

γ le rapport gyromagnétique du noyau étudié ($s^{-1} \cdot T^{-1}$),

g l'amplitude de l'impulsion du gradient (T),

Δ le temps de diffusion entre deux impulsions (s),

δ durée de l'impulsion de gradient de champ statique (s).

La conductivité et le coefficient de diffusion sont reliés par la relation de Nernst-Einstein (Équation 15), lorsque les mécanismes de déplacement par diffusion et migration sont identiques :

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} C_i D_i \quad \text{Équation 15}$$

Avec : D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i ,

C_i la concentration de l'espèce i ,

F la constante de Faraday,

z_i la charge de l'espèce i ,

R la constante des gaz parfaits,

T la température.

V.2.3.2. Mode opératoire

Les mesures RMN ont été réalisées par Patrick Judeinstein (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay de l'Université de Paris-Sud). L'appareil utilisé est un spectromètre

RMN 9,4 T Bruker Avance 400 équipé d'un Bruker 5 mm à sonde à bande large avec un gradient z-axes et un contrôleur de température, permettant des mesures pour des températures variant de l'ambiante à 150°C (stabilité et exactitude $\pm 0,2^\circ\text{C}$). Les mesures ont été réalisées à 40°C. Les fréquences de résonances sont 400,13 et 376,50 MHz respectivement pour ^1H et ^{19}F . Les mesures de diffusion sont effectuées avec la RMN à écho de spin à champ pulsé et la séquence LED utilisant deux gradients séparés (PFG-NMR). La grandeur du gradient à champ pulsé varie entre 0 et 50 $\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le temps de diffusion Δ entre deux impulsions est fixé à 100 ms et la durée du gradient pulsé δ est comprise entre 3 et 18 ms (cette grandeur dépend du coefficient de diffusion des espèces mobiles). L'atténuation de l'amplitude de l'écho est ainsi obtenue sur plus de deux décades menant à une bonne précision de la mesure ($\leq 5\%$) des coefficients de diffusion.

V.3. Caractérisations physico-chimiques

V.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage modulé est une méthode permettant l'analyse du comportement thermique d'un matériau.

Grâce à cette technique d'analyse, il est possible de connaître les températures caractéristiques d'un matériau telles que les températures de transition vitreuse, de recristallisation, de fusion ou de vaporisation (Figure 101).

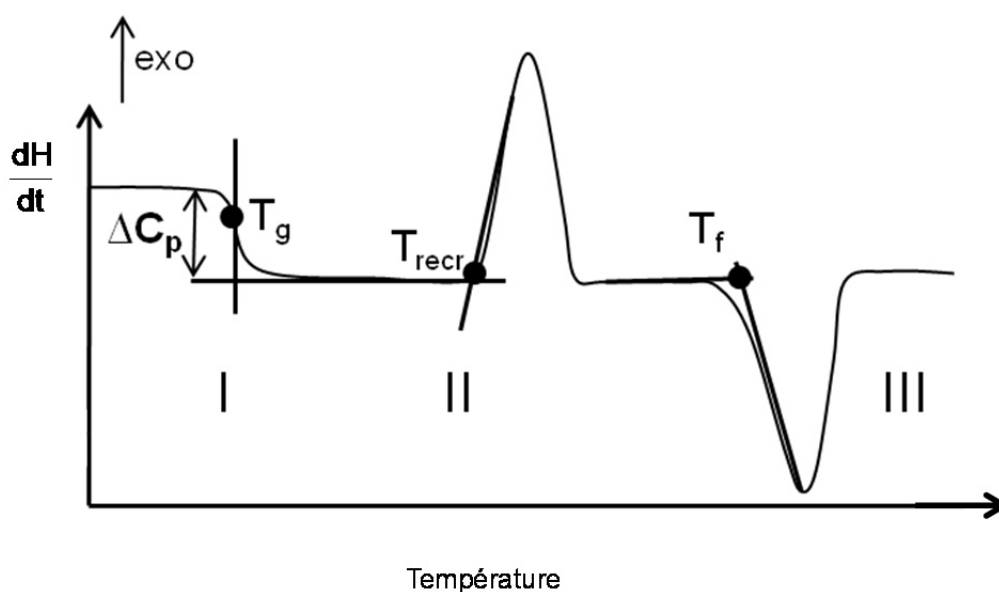


Figure 101 : Exemple de signaux calorimétriques représentant différentes transitions de

structure

Le principe de cette technique repose sur la mesure de la différence d'enthalpie lors d'un balayage en température entre une capsule de référence et une capsule contenant l'échantillon [136].

Classiquement, la température du four est élevée ou abaissée linéairement (DSC).

Les mesures ont été réalisées sur un appareil DSC 2920 Modulated de TA Instruments. Un échantillon, d'environ 5 mg, est placé dans une capsule d'aluminium non hermétique, cette dernière est ensuite scellée. Les conditions expérimentales de rampe de température sont données dans le Tableau 36 pour les différents types d'échantillon analysés.

Echantillon	Phénomène étudié	type	Rampe de température
solvant	Fusion et recristallisation	DSC	5°C.min ⁻¹
électrolyte	vaporisation	DSCm	5°C.min ⁻¹

Tableau 36 : Conditions expérimentales des mesures DSC

Les températures d'évaporation des électrolytes sont prises en début de phénomène alors que les températures de fusion et de recristallisation des solvants sont prises au sommet des pics correspondants.

V.3.2. Caractérisation rhéologique – mesure de viscosité

La viscosité est une grandeur importante dans l'étude des électrolytes car elle conditionne la mobilité des espèces ioniques. Si l'électrolyte est trop visqueux, la mobilité des ions est réduite et cela engendre une augmentation significative de la chute ohmique, une augmentation du temps de réponse du supercondensateur et donc une perte de performance du supercondensateur.

V.3.2.1. Principe [137]

La rhéologie consiste en l'étude des écoulements ou des déformations d'un corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées compte tenu de la vitesse d'application ou plus généralement de sa variation au cours du temps. La grandeur qui mesure la résistance d'un liquide à l'écoulement est la viscosité et celle-ci est définie par la loi de Poiseuille :

$$V = \frac{r^4 \cdot \pi \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot l \cdot \eta}$$
Équation 37

Avec : V le volume du liquide écoulé,

r le rayon du capillaire,

Δp la différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire,

t le temps pendant lequel le volume V de liquide s'est écoulé,

l la longueur du capillaire,

η la viscosité dynamique.

L'analyse de l'écoulement visqueux montre que la vitesse de déplacement du liquide varie en fonction de sa position dans le fluide. Si l'on prend une géométrie d'écoulement cylindrique, la vitesse est nulle à la périphérie du cylindre (à la surface de la canalisation) et maximale au centre (axe de la canalisation). Il existe donc un gradient de vitesse au sein du fluide. Ainsi, le fluide peut être schématisé en un ensemble de couches.

La viscosité caractérise donc la résistance opposée au glissement de deux couches de substances proches quand elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan.

La viscosité d'un liquide est d'autant plus grande que les molécules qui le constituent sont volumineuses ou que les interactions entre molécules sont fortes. Dans le cas où les interactions intermoléculaires sont prédominantes, les forces mises en jeu permettent de transférer une partie de l'énergie cinétique de cette couche aux molécules des couches voisines qui sont entraînées mais à une vitesse moindre.

Il existe deux types de viscosité : la viscosité dynamique et la viscosité cinématique. Ces deux grandeurs sont définies par les relations suivantes :

- Viscosité dynamique η en Pa.s :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 38}$$

Avec : τ la contrainte de cisaillement en Pa ,

$\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse en s^{-1} .

- Viscosité cinématique ν en $m^2.s^{-1}$:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Équation 39}$$

Avec : ρ la masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$.

La viscosité dynamique peut être déterminée grâce à des rhéogrammes qui représentent soit la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse $\tau = f(\dot{\gamma})$ soit la viscosité en fonction du gradient de vitesse $\eta = f(\dot{\gamma})$. La première représentation permet de mettre en évidence les comportements rhéologiques qui diffèrent selon les fluides étudiés.

En effet, il existe deux grands types de fluide ayant un comportement visqueux : les fluides newtoniens et les fluides non newtoniens. Ce dernier cas peut être subdivisé en deux autres sous parties : les fluides rhéofluidifiants et les fluides rhéoépaississants (Figure 102).

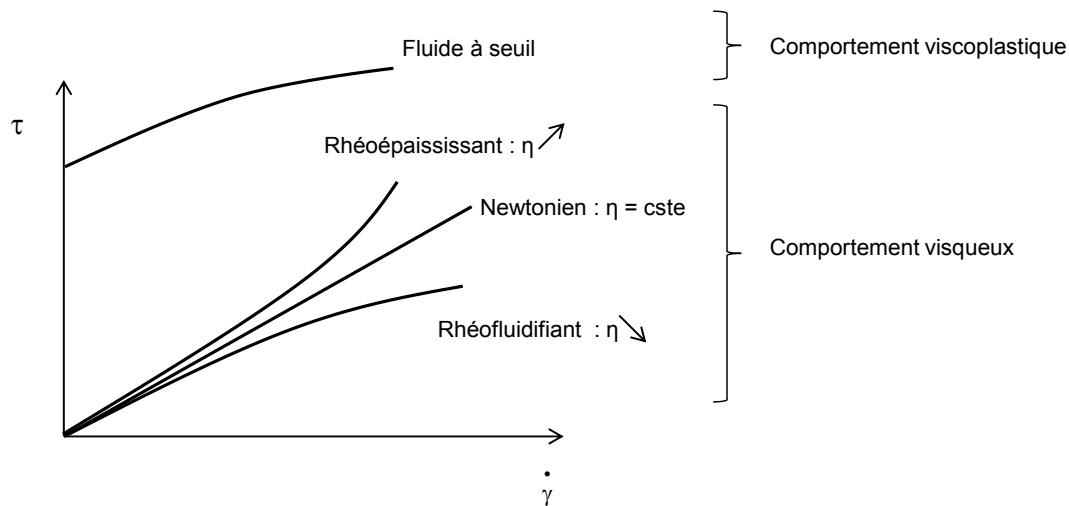


Figure 102 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des différents types de fluide

Les fluides newtoniens suivent la loi de Newton où la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Équation 40}$$

Il existe plusieurs dispositifs permettant de mesurer la viscosité. Les principes de ces dispositifs utilisés au cours de ce travail sont présentés dans les paragraphes suivants.

V.3.2.1.a. Rhéomètre à contrainte de cisaillement

Les mesures de viscosité sont réalisées à un gradient de vitesse imposé par le rhéomètre. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan (Figure 103).

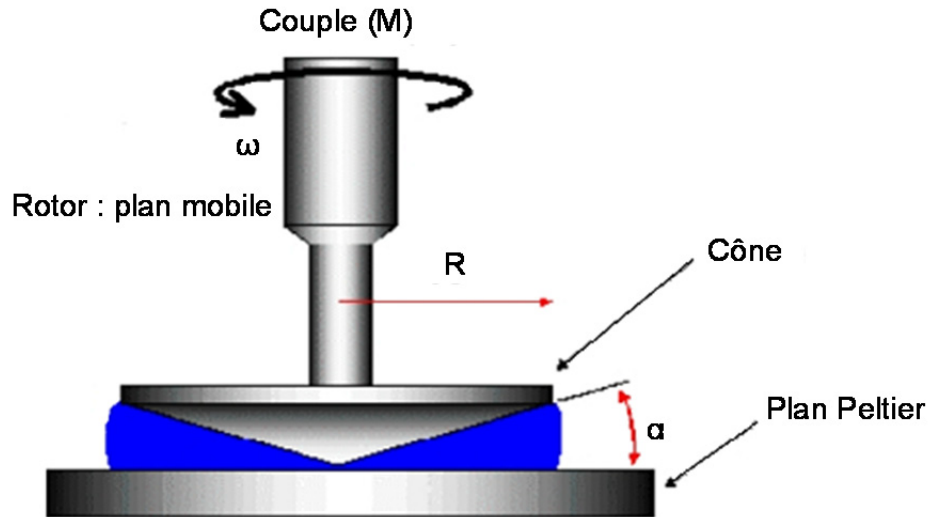


Figure 103 : Schéma du rhéomètre cône-plan utilisé

Les outils sont composés d'un cône de demi-angle au sommet α et d'un plan placé perpendiculairement à l'axe du cône. Le stator, un plan Peltier, est fixe et est en contact sans frottement avec le sommet du cône. Il régule aussi la température. Pour effectuer la mesure de viscosité, le rotor est mis en rotation à gradient de vitesse ω imposé sous l'action d'un couple M .

En un point P de la surface du cône situé à la distance r de l'axe, la vitesse est $r\omega$. En P' , projection de P sur le plan, cette vitesse est nulle; si α est faible ($\alpha < 4^\circ$), l'épaisseur PP' est $r\alpha$.

C'est la caractéristique fondamentale de ce type d'instrument, le gradient de cisaillement est constant dans tout le volume de l'échantillon. L'appareillage mesure la contrainte de cisaillement τ qui est reliée à la viscosité η selon l'équation :

$$M = \int_0^R \int_0^{2\pi} \tau_R r^2 dr d\varphi = \frac{2\pi R^3}{3} \tau = \frac{2\pi R^3}{3\alpha} \eta \omega \quad \text{Équation 41}$$

Avec : M le couple,

r la distance entre le point P de la surface du cône et l'axe,

R le rayon du cône,

α le sommet du cône de demi-angle,

ω le gradient de vitesse de rotation de l'axe.

V.3.2.1.b. Viscosimètre à tube capillaire

Les mesures de viscosité effectuées avec le viscosimètre à tube capillaire sont faites avec un tube Ubbelohde, représenté sur la Figure 104.

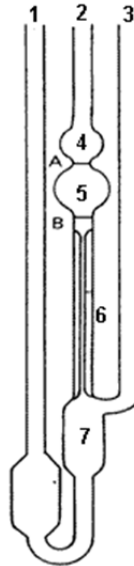


Figure 104 : Schéma d'un tube Ubbelohde

Celui-ci est constitué de trois tubes (1, 2 et 3). Un système d'aspiration est branché à la sortie des tubes 1 et 3. Le fluide est légèrement aspiré par le tube 3 puis passe par le tube 2. Ce tube est composé d'une sphère de mesure (5), d'une sphère des avant-coulants (4) et d'un vase à niveau (7). En dessous de la sphère de mesure, se trouve le tube capillaire (6).

L'appareil, un AVS 310 de SCHOTT GERATE, mesure le temps que met le fluide pour s'écouler du point A au point B. Ce temps est directement proportionnel à la viscosité cinématique du fluide, selon la relation :

$$v = K \times t \quad \text{Équation 42}$$

Avec : t le temps en s,

K la constante en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$,

v en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (ou cSt).

La constante K , qui dépend de la géométrie du tube, est donnée par le constructeur du viscosimètre. Dans notre cas, K vaut $0,01032 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

V.3.2.2. Mode opératoire

V.3.2.2.a. Rhéomètre à contrainte de cisaillement

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur un rhéomètre cône-plan AEG2 de TA Instrument en utilisant un cône en inox de 40 mm de diamètre et d'angle α de 2° . L'appareil est protégé de l'atmosphère environnante par une boîte à gants en plastique maintenue sous azote afin d'éviter toute prise d'eau pendant la mesure. Le gradient de cisaillement est fixé à 100 s^{-1} , après s'être assuré du comportement newtonien de chaque fluide étudié.

L'échantillon (1 mL de solution) est déposé à l'emplacement prévu sur le plan Peltier puis est maintenue pendant 5 min à la température souhaitée. Les mesures ont été réalisées généralement entre 10 et 60°C , la gamme de température pouvant être réduite dans le cas de la cristallisation de l'échantillon. La mesure est répétée 3 fois afin de s'assurer de la reproductibilité.

V.3.2.2.b. Viscosimètre à tube capillaire

Tout d'abord, le tube viscosimétrique est rincé avec le solvant ou l'électrolyte que l'on souhaite étudier. Pour cela, on prélève l'échantillon à analyser (entre 10 et 15 mL) avec une seringue puis on l'injecte dans le tube d'Ubbelohde en le filtrant avec un filtre à seringue Whatman de porosité $0,2 \mu\text{m}$. Le tube est ensuite branché à la pompe à vide et placé sur son support et le tout est plongé dans un bain thermostaté, à la température souhaitée. L'appareil fonctionne en montée et en descente du fluide pendant 20 min pour conditionner le tube et bien rincer les parois. Le tube est vidé puis 15 mL du même échantillon sont injectés. Le temps de conditionnement est fixé à 20 min dans le bain thermostaté afin d'homogénéiser en température le fluide étudié. L'appareil prend alors une série de 10 mesures. La viscosité cinématique retenue est la moyenne des 10 mesures effectuées.

V.3.2.2.c. Commentaires

Deux dispositifs différents ont été utilisés pour mesurer les viscosités, selon la disponibilité de chaque appareillage. Des mesures de viscosité ont été effectuées sur un même échantillon et sur les deux types d'appareillage afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les valeurs de viscosité mesurées avec les deux appareillages sont proches, avec un écart de l'ordre de 15 %. La technique à tube capillaire est significativement plus précise

(dans cette gamme de faible viscosité), elle sera donc privilégiée. Toutefois, cette méthode requiert des quantités de solvant importantes (20 mL).

V.3.3. Identification structurale par spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule. L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Il s'agit de la diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu les vibrations élémentaires de la matière [138].

V.3.3.1. Principe

Une matière soumise à une radiation monochromatique peut réfléchir, absorber, transmettre ou diffuser l'onde incidente. L'analyse spectrale de la lumière diffusée montre d'une part une composante intense de même fréquence que l'onde incidente, appelée raie de diffusion Rayleigh et, d'autre part, des radiations de fréquences différentes constituant la diffusion Raman (Figure 105) [138].

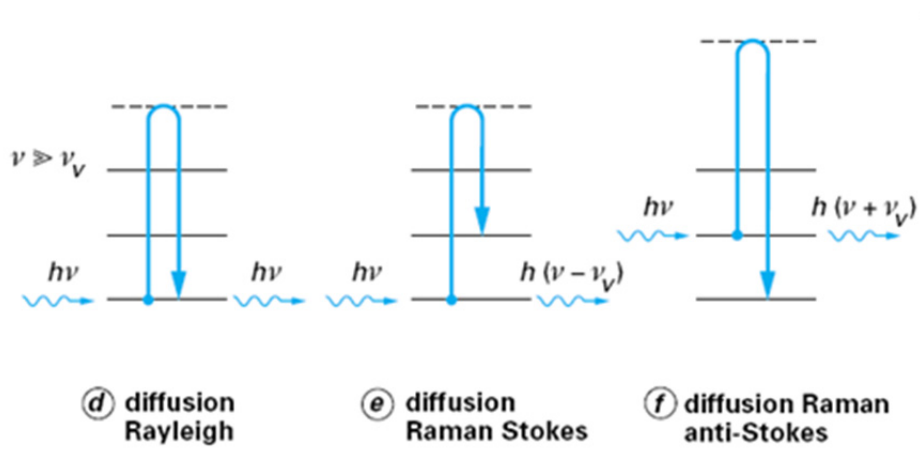


Figure 105 : Evolution de l'énergie photonique en diffusion Rayleigh et Raman selon [139]

La proportion de photons constituant l'effet Raman est très faible comparée à celles constituant la diffusion de Rayleigh : le rapport est d'environ un pour un million.

Le décalage de la longueur d'onde par rapport à l'onde excitatrice représente une signature caractéristique de chaque liaison de la molécule concernée.

L'analyse des spectres de vibration Raman d'une molécule peut être simplifiée si l'on tient compte de ses propriétés de symétrie. Plus généralement, toute molécule ou réseau cristallin possède une symétrie donnée et se classe parmi l'un des 32 groupes ponctuels de symétrie. Pour chacun des groupes, on définit des représentations irréductibles déterminées par leurs caractères qui sont le dénombrement et l'activité des modes de vibration Raman et infrarouge [139]. Ainsi, selon la symétrie de la molécule, on observe ou non des vibrations.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues (caractérisation des matériaux, détermination de la structure moléculaire,...). De plus, elle permet de caractériser un échantillon aussi bien en surface qu'en profondeur. Elle n'est pas destructive ni intrusive.

Dans le cas de notre étude, l'amplitude et le déplacement des bandes permettent une analyse qualitative des interactions solvant / solvant et solvant / sel.

V.3.3.2. Structure d'un spectromètre Raman

Un spectromètre Raman comprend les éléments suivants :

- Une source laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une source appropriée.
- Une platine porte-échantillon.
- Une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif spectrale (spectromètre).
- Un détecteur de rayonnement très sensible.
- Une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

Dans notre étude, les spectres Raman ont été réalisés sur un spectromètre Renishaw InVia en utilisant une source laser rouge (785 nm, 100 mW) et des objectifs X 60 en mode macro (pour les liquides) et X 50 en mode micro (pour les solides). Les photons Raman produits sont recueillis par le détecteur Peltier-cooled CCD. Les raies Rayleigh sont supprimées par deux filtres électriques. Pour chaque échantillon, trois spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition compris entre 10 et 200 s par spectre et une puissance comprise entre 10 et 100 mW.

Conclusion générale

Les travaux regroupés dans ce mémoire ont pour objectifs le développement d'électrolytes performants pour supercondensateur et l'évaluation de l'impact des interactions solvant / solvant et solvant / ion sur les propriétés fonctionnelles des électrolytes.

L'étude s'est déroulée en deux temps.

Dans un premier temps, nous avons évalué les propriétés électrochimiques de différentes familles de solvants : les nitriles, les esters, les amides, les lactones, les carbonates et les urées. Les solvants des familles des nitriles, lactones, esters et carbonates présentent une stabilité électrochimique adaptée à l'application supercondensateur.

Les propriétés fonctionnelles de ces solvants ont été modulées en leur additionnant des groupes fonctionnels, tels qu'un halogène (Cl ou F), une fonction méthoxy, nitrile ou alkyle pour augmenter le point éclair (et donc la sécurité) voire le domaine de stabilité électrochimique. Il s'est avéré que l'intégration de groupements fluor et méthoxy permet d'augmenter le point éclair du solvant tout en conservant une bonne stabilité électrochimique. Ce travail a abouti à la sélection de différents solvants : le sulfolane, la γ -valérolactone, le méthoxypropionitrile, l'éthyldifluoro acétate, le méthylméthoxy acétate, le méthoxyisopropyle acétate et l'éthylène carbonate qui seront utilisés seuls ou en mélanges dans l'étude des électrolytes.

Dans le but de trouver un compromis entre mobilité et concentration ionique, des mélanges de solvants ont été réalisés. L'addition de solvants peu visqueux mais peu polaires (comme

des esters ou le méthoxypropionitrile) dans des solvants à forte constante diélectrique mais visqueux (comme l'éthylène carbonate, le sulfolane et la γ valérolactone) ont permis d'obtenir des électrolytes performants. Le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium, TEABF₄, n'étant pas soluble, pour une concentration molaire dans nombres des mélanges de solvants envisagés, nous avons également évalué le tétrafluoroborate de spiro-(1,1')-bipyrrolidinium, SBPBF₄. Les conductivités obtenues avec ces deux sels sont similaires à haute température, mais le SBPBF₄ permet d'obtenir de meilleures conductivités à basse température en retardant la solidification des électrolytes. De plus, de nouvelles compositions de mélanges de solvants pertinentes ont pu être évaluées.

L'électrolyte le plus conducteur est composé de carbonate d'éthylène et de méthoxypropionitrile, pour une proportion d'environ 60 % (en mole) d'EC. Les conductivités obtenues à 30°C pour de tels mélanges sont égales à 20,0 mS.cm⁻¹, quel que soit le sel utilisé. La dissociation du TEABF₄, déterminée par RMN à gradient de champ pulsé, est de 0,6 en milieu éthylène carbonate et diminue légèrement pour atteindre 0,5 avec l'addition de 50 % en volume d'un solvant moins polaire comme le méthoxypropionitrile et le méthylméthoxy acétate.

L'étude des interactions solvant / solvant et solvant / sel ont été menées par des mesures calorimétriques, viscosimétriques et spectroscopiques. Des interactions solvant / solvant et solvant / ions faibles ont pu être mises en évidence par l'étude des viscosités d'excès et l'étude par spectroscopie Raman. Bien que très faibles, ces interactions permettent d'augmenter notablement la température d'évaporation du solvant le plus volatil de l'électrolyte, donc son point éclair, et ainsi améliorer le caractère sécuritaire de l'électrolyte.

D'autres pistes pourraient être explorées afin d'augmenter les performances des électrolytes organiques :

- Etendre l'étude des solvants fluorés. L'addition des groupements fluor sur des nitriles et des carbonates, pourrait permettre d'augmenter le point éclair tout en préservant la stabilité électrochimique et la polarité de la molécule.
- Utiliser un sel à forte dissymétrie, sans en changer la taille, pour obtenir de meilleures performances à froid. Une addition de groupement fonctionnel sur ce type de sel pourrait augmenter sa solubilité.

- Conserver l'acétonitrile et ajouter, dans l'électrolyte, des retardateurs de flamme comme le bis(2,2,2-trifluoroethyl)-methylphosphate [91]. Cette molécule a pour effet d'augmenter le point éclair de l'électrolyte et donc la sécurité. Mais une baisse des performances électrochimiques est attendue et devrait être évaluée.

Références bibliographiques

1. Kötzt, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
2. Moseley, P.T., *Research results from the Advanced Lead-Acid Battery Consortium point the way to longer life and higher specific energy for lead/acid electric-vehicle batteries*. Journal of Power Sources, 1998. **73**(1): p. 122-126.
3. Linden, D., *Handbook of batteries*. second ed, United States of America: McGraw-Hill. 1216 p.
4. Sato, Y., S. Takeuchi, and K. Kobayakawa, *Cause of the memory effect observed in alkaline secondary batteries using nickel electrode*. Journal of Power Sources, 2001. **93**(1-2): p. 20-24.
5. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 11-27.
6. Simon, P., P.L. Taberna, and C. Portet, *Les supercondensateurs*. La Revue 3EI, 2007. **49**: p. 8-14.
7. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*. 1999: Kluwer Academic / Plenum Publishers. 698 p.

8. Portet, C., P.L. Taberna, P. Simon, and C. Laberty-Robert, *Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(6): p. 905-912.
9. Burke, A., *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. *Journal of Power Sources*, 2000. **91**(1): p. 37-50.
10. Burke, A., *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(3): p. 1083-1091.
11. Helmholtz, H.L.F., *Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche*. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 1853. **89**: p. 211-233.
12. Gouy, G., *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 1910. **9**: p. 457-467.
13. Gouy, G., *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 1910: p. 654-657.
14. Chapman, D.L., *Philosophical Magazine*, 1913. **25**: p. 475.
15. Stern, O., *Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht*. *Z. Elektrochem*, 1924. **30**: p. 508-516.
16. Grahame, D.C., *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. *Chemical Reviews*, 1947. **41**(3): p. 441-501.
17. Grahame, D.C., *Entropy, Enthalpy, and Free Energy of the Electrical Double Layer at an Ideal Polarized Electrode. Part I. Thermodynamic Theory*. *The Journal of Chemical Physics*, 1948. **16**(12): p. 1117-1123.
18. Gamby, J., P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, and M. Chesneau, *Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2001. **101**(1): p. 109-116.
19. Mendham, J., R.C. Denney, J. Barnes, and M. Thomas, *Analyse chimique quantitative de Vogel: De Boeck*. 859 p.
20. Morimoto, T., K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, *Electric double-layer capacitor using organic electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 1996. **60**(2): p. 239-247.
21. Portet, C., P.L. Taberna, P. Simon, and E. Flahaut, *Influence of carbon nanotubes addition on carbon-carbon supercapacitor performances in organic electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2005. **139**(1-2): p. 371-378.
22. Delgado, J.L., M.A. Herranz, and N. Martin, *The nano-forms of carbon*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. **18**(13): p. 1417-1426.
23. Frackowiak, E. and F. Béguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon*, 2001. **39**(6): p. 937-950.

24. Qu, D. and H. Shi, *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*. Journal of Power Sources, 1998. **74**(1): p. 99-107.
25. Sing, K.S.W., *Reporting Physisorption Data For Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
26. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010. **368**(1923): p. 3457-3467.
27. Largeot, C., C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, *Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(9): p. 2730-2731.
28. Aurbach, D., M.D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, and J. Muthu, *Cation Trapping in Highly Porous Carbon Electrodes for EDLC Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(10): p. A745-A753.
29. Chmiola, J., G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P.L. Taberna, *Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer*. Science, 2006. **313**(5794): p. 1760-1763.
30. Lin, R., P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, *Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(1): p. A7-A12.
31. Mysyk, R., E. Raymundo-Piñero, J. Pernak, and F.o. Béguin, *Confinement of Symmetric Tetraalkylammonium Ions in Nanoporous Carbon Electrodes of Electric Double-Layer Capacitors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13443-13449.
32. Grobert, N., *Carbon nanotubes - becoming clean*. Materials Today, 2007. **10**(1-2): p. 28-35.
33. Huczko, A., *Synthesis of aligned carbon nanotubes*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2002. **74**(5): p. 617-638.
34. Taberna, P.-L., G. Chevallier, P. Simon, D. Plée, and T. Aubert, *Activated carbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications*. Materials Research Bulletin, 2006. **41**(3): p. 478-484.
35. Nian, Y.-R. and H. Teng, *Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(8): p. A1008-A1014.
36. Pandolfo, A.G., G.J. Wilson, T.D. Huynh, and A.F. Hollenkamp, *The Influence of Conductive Additives and Inter-Particle Voids in Carbon EDLC Electrodes*. Fuel Cells, 2010. **10**(5): p. 856-864.
37. Fievet, P. and A. Szymczyk, *Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane* / *Characterisation of electrical properties of membrane pore walls*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(6-7): p. 493-505.

38. Tonurist, K., A. Janes, T. Thomberg, H. Kurig, and E. Lust, *Influence of Mesoporous Separator Properties on the Parameters of Electrical Double-Layer Capacitor Single Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(4): p. A334-A342.
39. Tripathi, S.K., A. Kumar, and S.A. Hashmi, *Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode*. Solid State Ionics, 2006. **177**(33-34): p. 2979-2985.
40. Stepniak, I. and A. Ciszewski, *Grafting effect on the wetting and electrochemical performance of carbon cloth electrode and polypropylene separator in electric double layer capacitor*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(15): p. 5130-5137.
41. Wade, T.L., *High power carbon based supercapacitors*. 2006: University of Melbourne, School of Chemistry. 366 p.
42. Galinski, M., A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
43. Ue, M., K. Ida, and S. Mori, *Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(11): p. 2989-2996.
44. Wasserscheid, P. and W. Keim, *Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(21): p. 3772-3789.
45. Zheng, J.P., J. Huang, and T.R. Jow, *The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(6): p. 2026-2031.
46. Yamazaki, S., K. Obata, Y. Okuhama, Y. Matsuda, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Application of activated carbon/DNA composite electrodes to aqueous electric double layer capacitors*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(6): p. 1753-1756.
47. Balducci, A., R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, and S. Passerini, *High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 922-927.
48. Taggougui, M., M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, *Solvents in salt electrolyte: Benefits and possible use as electrolyte for lithium-ion battery*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(17): p. 5496-5502.
49. Xu, K., *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-4418.
50. Ue, M., *Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and gamma-Butyrolactone*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(12): p. 3336-3342.
51. Ue, M., *Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(13): p. 2083-2087.
52. Sun, J., M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, *Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(44): p. 8858-8864.

53. Xu, K., M.S. Ding, and T.R. Jow, *Quaternary Onium Salts as Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(3): p. A267-A274.
54. Chiba, K., *Electrolytic solution for electric double layer capacitor and electric double layer capacitor*, J.C. Compagny, Editor. 2005. p. 8.
55. Devarajan, T., S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, and P. Haldar, *Novel ionic liquid electrolyte for electrochemical double layer capacitors*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 680-683.
56. Higashiya, S., T. Devarajan, M. Rane-Fondacaro, C. Dangler, J. Snyder, and P. Haldar, *Synthesis of Oxygen-Containing Spirobipyrrolidinium Salts for High Conductivity Room Temperature Ionic Liquids*. Helvetica Chimica Acta, 2009. **92**(8): p. 1600-1609.
57. Zhou, Z.-B., H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties*. Chemistry – A European Journal, 2006. **12**(8): p. 2196-2212.
58. Strasser, B.O. and A.I. Popov, *Influence of solvent properties on the kinetics of complexation of the sodium ion with 18-crown-6*. Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(26): p. 7921-7924.
59. Kumar, G., Janakiraman, N. Namboodiri, Gangadharan, Saminathan, Kanagaraj, and N. Sharief, *Conductivity and viscosity of lithium perchlorate in mixed nonaqueous solvents at various temperatures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1991. **36**(4): p. 467-470.
60. Trémillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solutions*. Vol. Tome 1. 1993: Masson. 518 p.
61. Kebede, Z. and S.-E. Lindquist, *Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I2 to generate I-3, and its implication in dye sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999. **57**(3): p. 259-275.
62. Arulepp, M., L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, and E. Lust, *Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor*. Journal of Power Sources, 2004. **133**(2): p. 320-328.
63. Jänes, A., L. Permann, M. Arulepp, and E. Lust, *Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy studies of the nanoporous carbon1 M (C2H5)3CH3NBF4 electrolyte solution interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **569**(2): p. 257-269.
64. Kötz, R., M. Hahn, P. Ruch, and R. Gallay, *Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(3): p. 359-362.
65. Lust, E., et al., *Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes in various nonaqueous electrolytes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003. **7**(2): p. 91-105.

66. Maeshima, H., H. Moriwake, A. Kuwabara, and C.A.J. Fisher, *Quantitative Evaluation of Electrochemical Potential Windows of Electrolytes for Electric Double-Layer Capacitors Using Ab Initio Calculations*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(6): p. A696-A701.
67. Zheng, J.P. and T.R. Jow, *The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(7): p. 2417-2420.
68. Ue, M., M. Takeda, M. Takehara, and S. Mori, *Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(8): p. 2684-2688.
69. Ding, M.S., K. Xu, J.P. Zheng, and T.R. Jow, *[gamma]-Butyrolactone-acetonitrile solution of triethylmethylammonium tetrafluoroborate as an electrolyte for double-layer capacitors*. Journal of Power Sources, 2004. **138**(1-2): p. 340-350.
70. Tarascon, J.M. and D. Guyomard, *New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon Li-ion cells*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 293-305.
71. Aurbach, D., Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(9): p. 2882-2890.
72. Ein-Eli, Y., S.R. Thomas, V. Koch, D. Aurbach, B. Markovsky, and A. Schechter, *Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(12): p. L273-L277.
73. Ein-Eli, Y., S.F. McDevitt, D. Aurbach, B. Markovsky, and A. Schechter, *Methyl Propyl Carbonate: A Promising Single Solvent for Li-Ion Battery Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(7): p. L180-L184.
74. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Second edition ed. 1990: VCH. 534 p.
75. Salamito, B. and P.H. Fries, *Ions sphériques dans un liquide de bâtonnets polaires et polarisables. Modèles de solutions dans l'acétonitrile en dilution infinie dans l'approximation des chaînes hypertressés avec amplification du potentiel répulsif*. J. Phys. II France, 1991. **1**(10): p. 1289-1308.
76. Michnick, R.B., *Phase Diagram Determination and Relative Dielectric Constant Measurements of the Butyronitrile-Chloroethane System*, in *Department of Materials Science and Engineering*. 1987, Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, Massachusetts.
77. Shrikant, S.J., M.A. Tejjraj, and S.S. Shyam, *A study on excess functions and thermodynamic parameters of some bromoform- containing binary mixtures*. Canadian Journal of Chemistry, 1990. **68**(2): p. 251-257.
78. Zhang, Z.-a., Y.-q. Lai, J. Li, and Y.-x. Liu, *Electrochemical behavior of wound supercapacitors with propylene carbonate and acetonitrile based nonaqueous electrolytes*. Journal of Central South University of Technology, 2009. **16**(2): p. 247-252.

79. Abboud, J.-L.M. and R. Notari, *Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents*. Pure and Applied Chemistry, 1999. **71**(4): p. 645-718.
80. Pavlishchuk, V.V. and A.W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C*. Inorganica Chimica Acta, 2000. **298**(1): p. 97-102.
81. Suarez, P.A.Z., et al., *Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(16): p. 2533-2535.
82. Peled, E., D. Golodnitsky, C. Menachem, and D. Bar-Tow, *An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(10): p. 3482-3486.
83. Shukla, R.K., N. Awasthi, A. Kumar, A. Shukla, and V.K. Pandey, *Prediction of associational behaviour of binary liquid mixtures from viscosity data at 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K*. Journal of Molecular Liquids, 2011. **158**(2): p. 131-138.
84. Woodman, A.L., W.J. Murbach, and M.H. Kaufman, *Vapor Pressure and Viscosity Relationships for a Homologous Series of α,ι -Dinitriles*. The Journal of Physical Chemistry, 1960. **64**(5): p. 658-660.
85. Berisha, A., C. Combellas, F.d.r. Kanoufi, J. Pinson, S.p. Ustaze, and F.I. Podvorica, *Indirect Grafting of Acetonitrile-Derived Films on Metallic Substrates*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(9): p. 2962-2969.
86. Jeminet, G. and J. Simonet, *Arylsulfinic acids, formation and reduction on a [SCE]. Application to the study of the cleavage of carbon-sulfur bonds in the electrochemical reduction of aromatic sulfones and β -disulfones* Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques, 1971. **272**(7): p. 661-664.
87. Caillon-Caravanier, M., B. Claude-Montigny, D. Lemordant, and G. Bossier, *Electrolytes-gels pour piles au lithium : système PVdF-HFP/SiO₂/VL-LiTFSI*. Journal de Physique IV, 2002. **12**: p. Pr2-131 Pr2-142.
88. Xing, L., C. Wang, W. Li, M. Xu, X. Meng, and S. Zhao, *Theoretical Insight into Oxidative Decomposition of Propylene Carbonate in the Lithium Ion Battery*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(15): p. 5181-5187.
89. Joho, F. and P. Novák, *SNIFTIRS investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(21): p. 3589-3599.
90. Watanabe, Y., S.-i. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto, and S.-i. Tobishima, *Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(2): p. 770-779.
91. Xu, K., M.S. Ding, S. Zhang, J.L. Allen, and T.R. Jow, *Evaluation of Fluorinated Alkyl Phosphates as Flame Retardants in Electrolytes for Li-Ion Batteries: I. Physical and Electrochemical Properties*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(2): p. A161-A169.

92. Bard, A.J. and H. Lund, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Vol. 14. 1973, New York: Marcel Dekker, Inc.
93. Lambert, F.L. and G.B. Ingall, *Voltammetry of organic halogen compounds. IV. The reduction of organic chlorides at the vitreous (glassy) carbon electrode*. Tetrahedron Letters, 1974. **15**(36): p. 3231-3234.
94. Baizer, M.M. and J.L. Chruma, *Electrolytic reductive coupling. XXI. Reduction of organic halides in the presence of electrophiles*. The Journal of Organic Chemistry, 1972. **37**(12): p. 1951-1960.
95. Xu, K. and C.A. Angell, *High Anodic Stability of a New Electrolyte Solvent: Unsymmetric Noncyclic Aliphatic Sulfone*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(4): p. L70-L72.
96. Miomandre, F., S. Sadki, P. Audebert, and R. Mealleat-Renault, *Electrochimie - Des concepts aux applications*. 2005: Dunod. 418.
97. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochimie - Principe, méthodes et applications*. 1983: Masson. 792.
98. Girault, H.H., *Electrochimie physique et analytique*: Presses polytechniques et universitaires romandes. 449 p.
99. Cohen, M.H. and D. Turnbull, *Molecular Transport in Liquids and Glasses*. The Journal of Chemical Physics, 1959. **31**(5): p. 1164-1169.
100. Croce, F., G.B. Appetecchi, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, and E. Cazzanelli, *Investigation of ion dynamics in LiClO₄/EC/PC highly concentrated solutions by ionic conductivity and DSC measurements*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1441-1446.
101. Kawamura, J. and M. Shimoji, *Ionic conductivity and glass transition in superionic conducting glasses (Ag₁ - x(Ag₂MoO₄)_x (x = 0.25, 0.3, 0.35): II. Structural relaxation and excess-free-volume theory*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(2-3): p. 295-310.
102. Souquet, J.-L., M. Duclot, and M. Levy, *Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes?* Solid State Ionics, 1996. **85**(1-4): p. 149-157.
103. Feng, G., J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, and R. Qiao, *Structure and dynamics of electrical double layers in organic electrolytes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(20): p. 5468-5479.
104. Viana, C.A.N., M. Dilo, and M.A.P. Segurado, *Temperature Effects on Conductivities and Association Constants of Lithium and Tetra-Ethylammonium Salts in Six Aprotic Solvents of Medium to High Permittivities from - 30 °C to + 10 °C*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2004. **22**(3): p. 179-192.
105. Syeda, A.B., R.K. Bachu, A.J. Koppula, S. Boodida, and S. Nallani, *Volumetric and Transport Properties of Binary Liquid Mixtures of Phenylacetonitrile with Aliphatic Esters at Temperatures of (303.15 to 313.15) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. **55**(2): p. 1067-1071.

106. Fujinaga, T. and K. Izutsu, *Propylene carbonate: purification and tests for purity*. Pure and Applied Chemistry, 1971. **27**(1-2): p. 273-280.
107. Kadish, K.M. and J.E. Anderson, *Purification of solvents for electroanalysis: benzonitrile; dichloromethane; 1,1-dichloroethane and 1,2-dichloroethane*. Pure and Applied Chemistry, 1987. **59**(5): p. 703-714.
108. Jungers, J.C. and L. Sajus, *L'analyse cinétique de la transformation chimique*. Vol. 1. 1967: Technip (1967). 1255.
109. Tominaga, Y., S. Hirahara, S. Asai, and M. Sumita, *Specific ionic conduction in poly[oligo (oxyethylene glycol) methacrylate] (PMEO)-Li salt complexes under high-pressure CO₂*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(22): p. 3151-3158.
110. Nakajima, T. and H. Groult, *Fluorinated materials for energy conversion*. 2005: Elsevier. 578.
111. Olofsson, G., *Heats of Formation of Adducts between Antimony Penta-chloride and some Ketones and Carboxylic Esters*. Acta Chemica Scandinavica, 1964. **18**: p. 11-17.
112. Schweiger, H.-G., P. Wachter, T. Simbeck, F. Wudy, S. Zugmann, and H. Jakob Gores, *Multichannel Conductivity Measurement Equipment for Efficient Thermal and Conductive Characterization of Nonaqueous Electrolytes and Ionic Liquids for Lithium Ion Batteries*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010 **55**(5): p. 1789-1793.
113. Chmiola, J., C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory*. Angewandte Chemie, 2008. **120**(18): p. 3440-3443.
114. Viana, C.A.N., M. Dilo, and M.A.P. Segurado, *Temperature Effects on Conductivities and Association Constants of Lithium and Tetra Ethylammonium Salts in Six Aprotic Solvents of Medium to High Permittivities from - 30 °C to + 10 °C*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2002. **22**(3): p. 179-192.
115. Wang, R., Q. Wang, and L. Li, *Evaporation behaviour of water and its plasticizing effect in modified poly(vinyl alcohol) systems*. Polymer International, 2003. **52**(12): p. 1820-1826.
116. Barnes, H.A., *Handbook of Elementary Rheology*. 2000: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
117. Ali, S.M., *Simple theoretical model of shear viscosity in isotopic fluid mixtures*. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 2007. **105**(4): p. 387 - 393.
118. Naejus, R., D. Lemordant, R. Coudert, and P. Willmann, *Excess thermodynamic properties of binary mixtures containing linear or cyclic carbonates as solvents at the temperatures 298.15 K and 315.15 K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1997. **29**(12): p. 1503-1515.
119. Grunberg, L. and N.A. H., *Mixture Law for Viscosity*. Nature, 1949. **164**: p. 799-800.

120. Fort, R.J. and W.R. Moore, *Viscosities of binary liquid mixtures*. Transactions of the Faraday Society, 1966. **62**: p. 1112-1119.
121. Fortunato, B., P. Mirone, and G. Fini, *Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of ethylene carbonate*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1971. **27**(9): p. 1917-1927.
122. Morill, T.C., G.C. Basler, and R.M. Silverstein, *Identification spectrométrique de composés organiques* 1998: De Boeck. 420.
123. Schindler, W., T.W. Zerda, and J. Jonas, *High pressure Raman study of intermolecular interactions and Fermi resonance in liquid ethylene carbonate*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(10): p. 4306-4313.
124. Brooksby, P.A. and W.R. Fawcett, *The mid-infrared (attenuated total reflection) spectroscopy of ethylene carbonate in water*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001. **57**(6): p. 1207-1221.
125. Angell, C.A., N. Byrne, and J.-P. Belieres, *Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications*. Accounts of Chemical Research, 2007. **40**(11): p. 1228-1236.
126. Schreiner, C., S. Zugmann, R. Hartl, and H.J. Gores, *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot†*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **55**(5): p. 1784-1788.
127. Marcus, Y., *Solvent Mixtures Properties and Selective Solvation*. 2002, United States of America: Marcel Dekker. 258 p.
128. Alia, J.M. and H.G.M. Edwards, *FT-Raman Study of Ionic Interactions in Lithium and Silver Tetrafluoroborate Solutions in Acrylonitrile*. Journal of Solution Chemistry, 2000. **29**(9): p. 781-797.
129. Qiao, H.-W., H.-L. Luan, Z.-M. Zhou, X.-P. Fang, W. Yao, X. Wang, and J.-M. Li, *Vibrational Spectroscopic Study on Ion Solvation and Ion Association of Lithium Tetrafluoroborate in 4-Ethoxymethyl-ethylene Carbonate*. Chinese Journal of Chemistry, 2008. **26**(4): p. 689-692.
130. Loring, J.S. and W.R. Fawcett, *Ion-Solvent Interactions in Acetonitrile Solutions of Lithium, Sodium, and Tetraethylammonium Perchlorate Using Attenuated Total Reflectance FTIR Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(19): p. 3608-3617.
131. Cazzanelli, E., F. Croce, G.B. Appetecchi, F. Benevelli, and P. Mustarelli, *Li^{sup +} solvation in ethylene carbonate--propylene carbonate concentrated solutions: A comprehensive model*. The Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(15): p. 5740-5747.
132. Nigam, R.K. and B.S. Mahl, *Strength of Interactions in Binary Mixtures of Methylene Chloride with Benzene, Toluene & Xylenes; Chloroform with Acetone, Ether & Dioxane; Benzene with Acetone, n-Pentane & n-Hexane; & of Cyclohexane with n-Pentane*. Indian Journal of Chemistry, 1971. **9**: p. 1255-1258.

133. Diard, J.-P., B. Le Gorrec, and C. Montella, *Cinétique électrochimique*. 1996: Hermann, éditeurs des sciences et des arts.
134. Xia, Y., T. Fujieda, K. Tatsumi, P.P. Prosini, and T. Sakai, *Thermal and electrochemical stability of cathode materials in solid polymer electrolyte*. Journal of Power Sources, 2001. **92**(1-2): p. 234-243.
135. Ohno, H., *Electrochemical aspects of ionic liquids*. 2005: John Wiley & Sons, Inc., Publication.
136. Relkin, P., *Microcalorimétrie à balayage DSC*. Techniques de l'ingénieur, 2009.
137. Mezger, T.G., *The Rheology Handbook*, Vincentz, Editor. 2006. p. 252.
138. Raman, C.V. and K.S. Krishnan, *A new type of secondary Radiation*. Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
139. Barbillat, J., D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, *Spectroscopie Raman*. Techniques de l'ingénieur, 1999.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de développer et d'optimiser un électrolyte organique performant et sécuritaire pour supercondensateur. En effet, l'acétonitrile est un solvant couramment employé dans la conception des électrolytes, mais celui-ci étant inflammable, il faut lui trouver une alternative performante. Différentes familles de solvants ont été évaluées. Les solvants stables d'un point de vue électrochimique ont été sélectionnés en vue de leur utilisation dans des électrolytes. Dans le but de trouver un compromis entre mobilité et concentration ionique, des mélanges de solvants ont été réalisés. L'addition de solvants peu visqueux comme des esters ou le méthoxypropionitrile dans l'éthylène carbonate et le sulfolane ont permis d'obtenir des électrolytes performants.

L'étude des interactions solvant / solvant et solvant / sel ont été menées par des mesures calorimétriques, viscosimétriques et spectroscopiques. Ces interactions, bien que de très faible amplitude, permettent d'augmenter notablement la température d'évaporation du solvant volatil de l'électrolyte, donc son point éclair.

Mots clefs : supercondensateur, électrolyte, solvant, tétrafluoroborate de tétraéthylammonium, tétrafluoroborate de spiro-(1,1')-bipyrrolidinium, conductivité, viscosité, interaction, stabilité électrochimique.

Abstract

The aim of this work is to develop and optimize an efficient and safe organic electrolyte for supercapacitor. Indeed, acetonitrile is the solvent commonly used in supercapacitor electrolytes. Due to its flammable character, innovative solvents have to be developed. Several solvent families have been investigated. Thanks to an electrochemical study, stable solvents have been selected to be used in electrolytes. In order to find a compromise between mobility and ionic concentration, solvent mixtures have been studied. The addition of low viscous solvents, as ester and methoxypropionitrile in ethylene carbonate or sulfolane based electrolytes, permits to develop efficient electrolytes. The study of the interactions solvent / solvent and solvent / salt has been performed by calorimetric, viscosimetric and spectroscopic studies. Even if they are very weak, the interactions lead a neat increase of the boiling temperature of the more volatile solvent, thus the flash point.

Keywords : capacitor, electrolyte, solvent, tetraethylammonium tetrafluoroborate, spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate conductivity, viscosity, interaction, electrochemical stability.